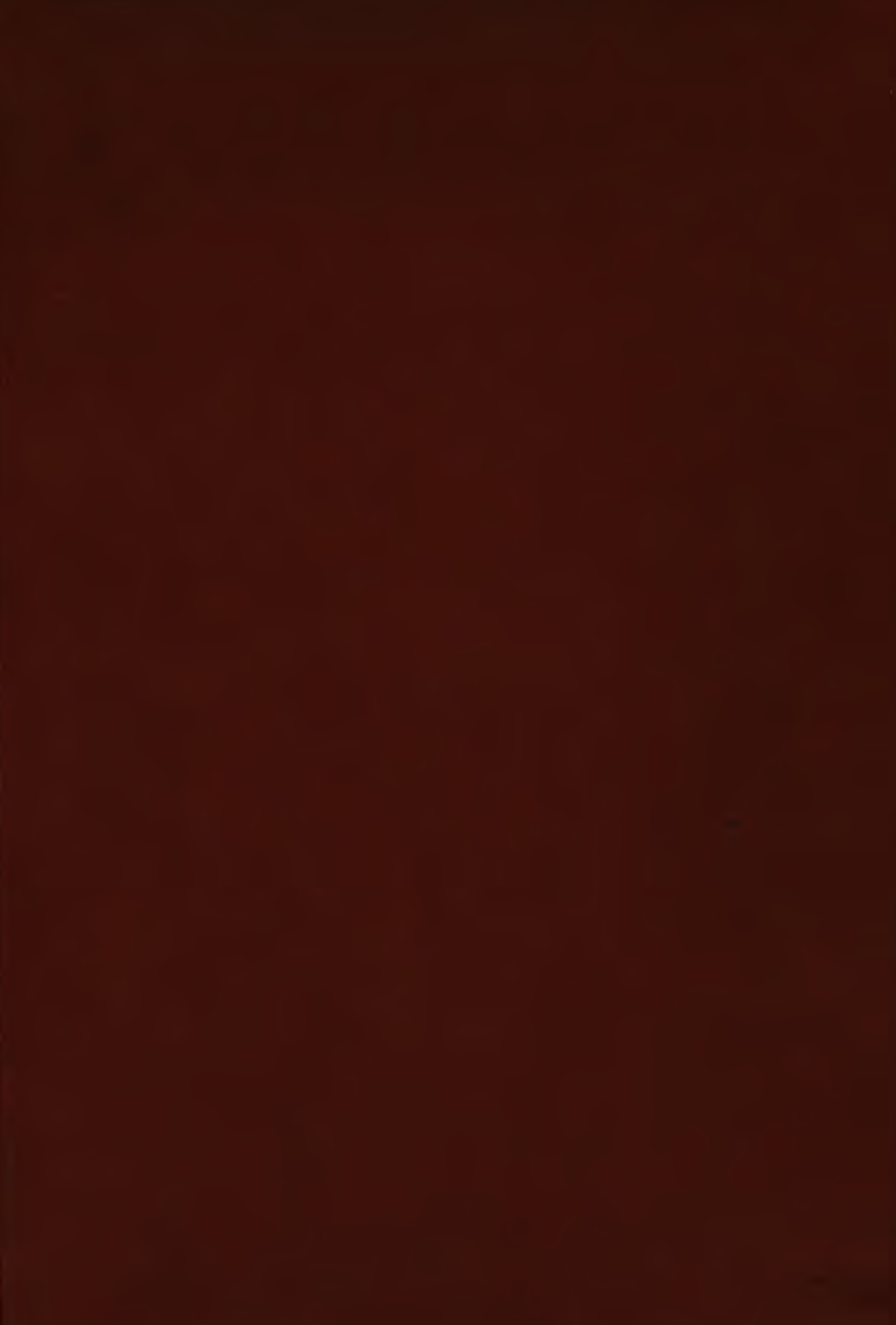
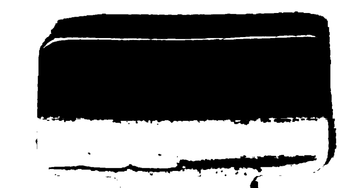
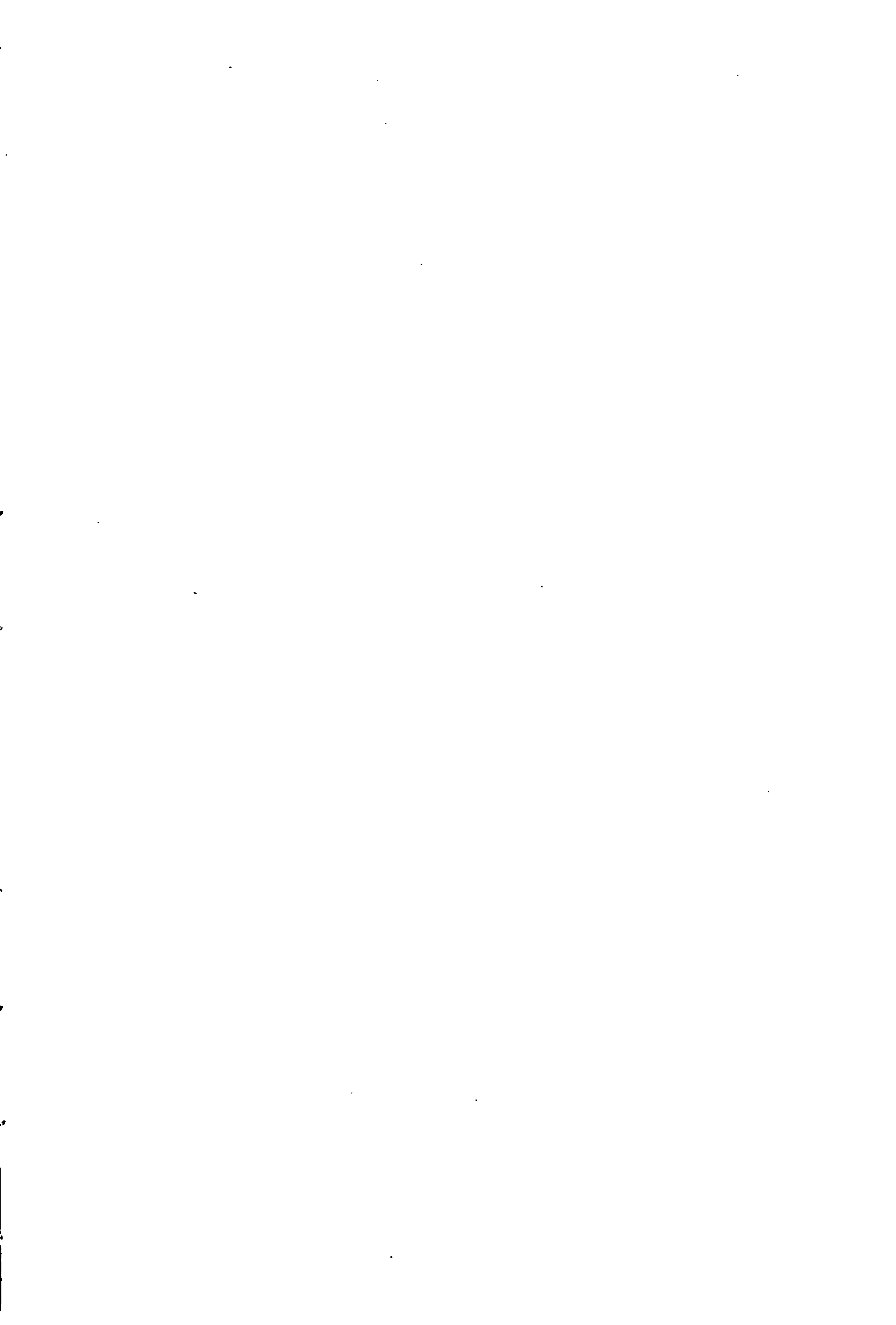






# Die Theorie

des

# Bleiaccumulators.

Von

**Dr. Friedrich Dolezalek.**

**Halle a. S.**

Verlag von Wilhelm Knapp.

1901.

Seinem hochverehrten Lehrer

**Herrn Professor Dr. W. Nernst**

in Dankbarkeit gewidmet

**vom Verfasser.**

# Vorwort.

Infolge des gewaltigen Aufschwunges, den die Accumulatoren-Industrie im letzten Jahrzehnt genommen hat, ist eine grosse Zahl von Werken entstanden, welche teilweise in den Grundzügen, teilweise auch erschöpfend den Bleiaccumulator behandeln.

Wer sich über die Grundgesetze der Wirkungsweise dieses wichtigsten aller elektrochemischen Apparate, sowie über die Aufstellung und Behandlung kleiner Batterieen informieren will, sei auf das klar geschriebene Werkchen von Prof. Elbs: „Die Accumulatoren" verwiesen.

Mehr vom technischen Standpunkte aus bearbeitet, findet sich der Gegenstand in dem vortrefflichen Werke von Prof. Heim: „Die Accumulatoren für stationäre elektrische Beleuchtungsanlagen." Dieses Werk enthält neben einer Behandlung der wichtigsten Accumulatortypen auch eine ausführliche Darstellung der zum Accumulatorenbetrieb erforderlichen Schaltsysteme und Schaltapparate, sowie Kostenberechnungen von Anlagen.

Das Gleiche gilt von dem Werkchen von Grünwald, welches im kleinen Rahmen viel Wissenswertes vereinigt und auch Angaben über die Fabrikation des Sammlers enthält.

Für den speziellen Fachmann ausführlich geschrieben sind die bekannten Werke von Schoop: „Handbuch der elektrischen Accumulatoren. Stuttgart 1898" und von Hoppe: „Die Accumulatoren für Elektrizität. Berlin 1898." Das erstere giebt nebst einer ausführlichen Beschreibung fast aller bekannt gewordenen Accumulatorensysteme auch eine eingehende Darstellung der Fabrikationsverfahren, während sich das Werk von Prof. Hoppe dadurch auszeichnet, dass in demselben alle wissenschaftlichen Untersuchungen über den Bleiaccumulator, sowie über das galvanische Element überhaupt, Aufnahme gefunden haben.

In den vorliegenden Werken ist jedoch noch kein Versuch gemacht, die Vorgänge im Bleiaccumulator vom Standpunkte der neueren Theorieen der physikalischen Chemie einheitlich zu behandeln; man findet sogar mehrfach die Behauptung ausgesprochen, dass dieselben für den Bleiaccumulator fruchtlos gewesen seien.

Die vorliegende Schrift stellt nun einen ersten, wohl noch unvollkommenen Versuch in dieser Richtung dar; es dürfte jedoch durch denselben bereits gezeigt sein, dass die neueren Theorieen sich vielleicht in keinem zweiten Falle so exakt anwenden und ihre Fruchtbarkeit so sehr erweisen lassen, wie gerade am Bleiaccumulator. Da dank der vorliegenden zahlreichen Untersuchungen sich fast die ganze neuere Elektrochemie zahlenmässig in Anwendung bringen liess und zu einer einheitlichen Darstellung, sowie Erklärung der Vorgänge im Sekundärelemente geführt hat, so wird das Werkchen auch für die Studierenden der Elektrochemie von Interesse sein. Bezüglich eines eingehenden Studiums der den nachstehenden Erörterungen und Berechnungen zu Grunde liegenden Gesetze u. s. w. wird auf die bekannten Lehrbücher der theoretischen und physikalischen Chemie von van't Hoff, Nernst und Ostwald, sowie auf die speziellen Lehrbücher der Elektrochemie von Jahn, Le Blanc, Haber, Löb und Lüpke verwiesen.

Den Herren Dr. Glaser, Dr. Polzenius und Dr. von Steinwehr sei auch an dieser Stelle für das Lesen von Korrekturen, sowie für viele Ratschläge der verbindlichste Dank des Verfassers ausgesprochen.

Göttingen, im September 1900.

**F. Dolezalek.**

# Inhalt.


| | | Seite |
|---|---|---|
| | Vorwort | V |
| I. | Chemische Theorie der Stromerzeugung | 1 |
| II. | Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung | 13 |
| III. | Osmotische Theorie der Stromerzeugung | 19 |
| IV. | Änderung der elektromotorischeu Kraft mit der Säurekonzentration | 27 |
| V. | Änderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration | 40 |
| VI. | Der Temperaturkoeffizient | 51 |
| VII. | Einfluss des äusseren Druckes | 55 |
| VIII. | Verhalten bei Ladung und Entladung | 58 |
| IX. | Die Reversibilität | 65 |
| X. | Vorgänge in der offenen Zelle | 71 |
| XI. | Der innere Widerstand | 81 |
| XII. | Kapazität | 85 |
| XIII. | Wirkungsgrad und Nutzeffekt | 96 |
| XIV. | Vorgänge in der Zelle während der Formation | 102 |
| XV. | Messungsmethoden | 108 |
| XVI. | Tabelle über Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen | 120 |

I.

## Chemische Theorie der Stromerzeugung.

Den ersten Versuch einer theoretischen Deutung der stromliefernden chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator verdankt man bereits dem berühmten Erfinder desselben, Gaston Planté, welcher seine Ansichten in dem bekannten Werk: „Recherches sur l'Électricité"[1]) niedergelegt hat. Nach Plantés Meinung besteht der chemische Vorgang im Blei-Sekundärelement im wesentlichen in einer Oxydation und Reduktion der Bleiplatten. Bei der Ladung wird das Wasser durch den Strom in seine Bestandteile zerlegt. Der ausgeschiedene Sauerstoff oxydiert alsdann die positive Bleielektrode zu Bleisuperoxyd, während an der negativen Elektrode das vorhandene Bleioxyd zu Bleischwamm reduziert wird. Bei der Entladung geht das Superoxyd wieder in eine niedere Oxydationsstufe über und der Bleischwamm wird in Oxyd verwandelt.

Dieser Ansicht traten auf Grund eingehender chemischer Untersuchungen der wirksamen Substanzen im Sekundärelement die englischen Forscher J. H. Gladstone und A. Tribe entgegen. Die Resultate ihrer Arbeiten sind in einer sehr interessanten Monographie: „Die chemische Theorie der sekundären Batterien nach Planté und Faure"[2]) zusammengefasst.

Während ihrer Untersuchungen beobachteten diese Forscher, dass die Dichte der Accumulatorsäure bei der Entladung sinkt und während der Ladung wieder ansteigt, und zwar war die Quantität der verschwundenen bezw. gebildeten Säure annähernd proportional der durch das Element gegangenen Strommenge. Planté hatte die Dichteänderung der Säure ebenfalls beobachtet, jedoch nicht weiter verfolgt.

Gladstone und Tribe schlossen aus dieser Thatsache, dass die Säure sich bei der Entladung mit den Platten vereinigt haben müsse und bestätigten diese Vermutung durch Analysen, welche ergaben, dass sich während der Entladung eine der Strommenge proportionale Quantität Bleisulfat bildet. Diese Thatsache war mit den Ansichten Plantés über die Stromerzeugung nicht in Einklang zu bringen. Gladstone und

1) Deutsche Übersetzung von Prof. Wallentin. Verlag: Alfred Hölder, Wien 1886.

2) Deutsch von Dr. R. v. Reichenbach. Hartlebens Verlag, Wien 1884.

Tribe stellten daher eine neue Theorie der chemischen Prozesse im Sekundärelement auf, welche später mit dem Namen „Sulfattheorie" belegt wurde und die bis auf den heutigen Tag alle Anfechtungen siegreich bestanden hat. Nach dieser Theorie besteht der elektrolytische Prozess bei der Entladung, wie erwähnt, in der Bildung von Bleisulfat an beiden Polen und bei der Ladung in der Oxydierung bezw. Reduzierung des Sulfates zu Superoxyd bezw. Bleischwamm.

Im einzelnen kann man die Vorgänge an beiden Elektroden folgendermassen darstellen. Bei der Ladung wird die verdünnte Schwefelsäure durch den Strom zerlegt in die Radikale $H_2$ und $SO_4$; ersterer Bestandteil wird am negativen, letzterer am positiven Pol abgeschieden. Die Radikale reagieren alsdann mit dem Bleisulfat nach den Gleichungen:

$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4 \text{ (neg. Pol)},$$

$$PbSO_4 + SO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \text{ (pos. Pol)}.$$

Bei der Entladung fliesst der Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Zelle, so dass jetzt $H_2$ an der Superoxydelektrode und $SO_4$ an der Bleischwammelektrode abgeschieden wird und die Reaktionen stattfinden:

$$Pb + SO_4 = PbSO_4 \text{ (neg. Elektrode)},$$

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2\,H_2O \text{ (pos. Elektrode)},$$

so dass nach der Entladung die Oberfläche beider Platten wieder in Sulfat verwandelt ist, womit die Möglichkeit einer Stromerzeugung aufhört. Fasst man die obigen vier Gleichungen zusammen, so erhält man für den stromliefernden chemischen Prozess im Bleiaccumulator die einfache Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \quad . \;\; . \;\; . \;\; . \quad (1)$$

Dieselbe stellt den Entladungsvorgang dar, wenn man sie von links nach rechts, und den Ladungsvorgang, wenn man sie von rechts nach links liest.

Aus dieser Gleichung lassen sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, alle Vorgänge im arbeitenden Accumulator bei Ladung und Entladung, physikalischer wie chemischer Natur, auf das beste erklären und grösstenteils auch quantitativ vorausberechnen. Bei den folgenden theoretischen Betrachtungen werden wir daher stets auf diese fundamentale Gleichung zurückzugreifen und sie als Ausgangspunkt für dieselben zu benutzen haben. Da jedoch bis in die neueste Zeit hinein Zweifel an der Richtigkeit derselben gehegt und neue Theorien über den Chemismus aufgestellt werden, so ist es zunächst erforderlich, an Hand der vorliegenden Untersuchungen den Beweis der Gültigkeit obiger Gleichung so exakt wie möglich zu führen und damit das Fundament, auf dem wir weiter bauen werden, sicher zu begründen. Hierzu ist es notwendig, zu erweisen, dass die in Gleichung (1) enthaltenen Stoffe thatsächlich dem Faraday'schen Gesetz entsprechend im Accumulator gebildet bezw. ver-

braucht werden; und zweitens, dass der Verbrauch bezw. die Bildung aller dieser Stoffe den ihrem Energieinhalt entsprechenden Anteil an der Stromerzeugung haben und nicht etwa teilweise das Produkt sekundärer Zersetzungen ist, wie von neueren Theorien mehrfach angenommen wurde. Im folgenden ist dieser Beweis für die einzelnen Stoffe getrennt durchgeführt.

a) Bildung und Verbrauch von Bleisuperoxyd und Blei. Die Thatsache, dass bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden Bleisuperoxyd und Bleischwamm gebildet wird, hat bereits 1850 Sinstedten erwiesen. An der Entstehung des Bleischwammes ist, da direkt sichtbar, später auch nie gezweifelt worden, an Stelle der Superoxydbildung haben jedoch verschiedene Forscher die Bildung von Bleisuperoxydhydrat ($H_2PbO_3$) angenommen. Da das Hydrat sehr leicht Wasser abspaltet und in Superoxyd übergeht, kann man durch eine Analyse schwer entscheiden, welcher von beiden Körpern sich auf der geladenen positiven Platte vorfindet. Eine sichere Entscheidung lässt sich nur mittels der physikalischen Eigenschaften der beiden Stoffe treffen und zwar vor allem durch ihren verschiedenen Energieinhalt, welcher sich am klarsten in den verschiedenen elektromotorischen Verhalten zu erkennen giebt. Streintz[1]) bestimmte zu diesem Zwecke die elektromotorische Kraft der verschiedenen Bleioxyde gegen eine Zinkelektrode und erhielt dabei folgende Werte:

$Pb/Pb_2O$ — Zn = 0,42 Volt,
$Pb/PbO$ — Zn = 0,46 „
$Pb/Pb_3O_4$ — Zn = 0,75 „
$Pb/H_2PbO_3$ — Zn = 0,96 „
$Pb/PbO_2$ — Zn = 2,41 „

Eine geladene positive Accumulatorplatte besitzt gegen Zink eine Potentialdifferenz von 2,4 Volt, es ist demnach kein Zweifel, dass sich auf der positiven Elektrode bei der Ladung Bleisuperoxyd und nicht dessen Hydrat bildet. Später hat Strecker[2]) dieselbe Frage behandelt und gezeigt, dass eine mit reinem, chemisch dargestelltem Superoxyd überzogene Bleiplatte in verdünnter Schwefelsäure dieselbe Potentialdifferenz aufweist, wie eine positive Accumulatorelektrode, auch liess sich dieselbe gerade so gut entladen, als wenn das Superoxyd elektrolytisch erzeugt wäre.

Ausserdem zeigte Strecker, dass die elektromotorische Kraft einer positiven Elektrode nach Erwärmen auf 170° C., bei welcher Temperatur das Hydrat vollständig zerlegt wird, durchaus nicht verändert ist. Allerdings will Streintz[3]) an einigen Planté-Zellen die Bildung von schwarzem

1) Wied. Ann. 38, p. 344. 1889.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 435, 513, 524.
3) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.

Superoxydhydrat beobachtet haben, jedoch nur in ganz geringer Menge als Nebenprodukt. Eingehende analytische Untersuchungen der aktiven Masse sind auch von Ayrton, Lamb und Smith[1]) ausgeführt worden.

Einer positiven Accumulatorelektrode wurden während Ladung und Entladung mehrere Proben aktiver Masse entnommen und diese auf ihren $PbO_2$-Gehalt analysiert. Es ergab sich so der in Fig. 1 wiedergegebene Prozentgehalt an $PbO_2$. Die in der aktiven Masse enthaltenen Superoxydmengen steigen, bezw. fallen, ziemlich genau proportional der durch die Zelle gegangenen Strommenge.

b) Bildung und Verbrauch von Bleisulfat und Schwefelsäure. Der quantitative Nachweis der Bleisulfatbildung ist bereits von Gladstone und Tribe durch Analysen der aktiven Masse erbracht, zugleich ergab sich die Thatsache, welche später häufig angezweifelt wurde, dass das Sulfat sich proportional der entnommenen Elektricitätsmenge bildet und zwar an beiden Elektroden. Zu dem gleichen Resultat gelangten auch Ayrton, Lamb und Smith bei ihren oben erwähnten analytischen Untersuchungen. Gegen die Bildung von $PbSO_4$ sprach sich Frankland aus und vermutete das Vorhandensein von anderen Schwefelsäureverbindungen, z. B. von der Zusammensetzung $Pb_5 S_8 O_{14}$ u. dgl. Durch eingehende Untersuchungen von Gladstone und Hibbert[2]) wurde jedoch bald darauf erwiesen, dass die Frankland'schen Sulfate gar keine einheitlichen Körper, sondern Gemische von Bleisulfat und Bleisuperoxyd sind. Zu dem gleichen Resultate gelangte auch Ayrton, welcher durch Robertson[3]) die aktive Masse nach einer bis 1,6 Volt geführten Entladung untersuchen liess. Diese Analyse ergab 47,3 Proz. $PbO_2$ und 50,74 Proz. $PbSO_4$.

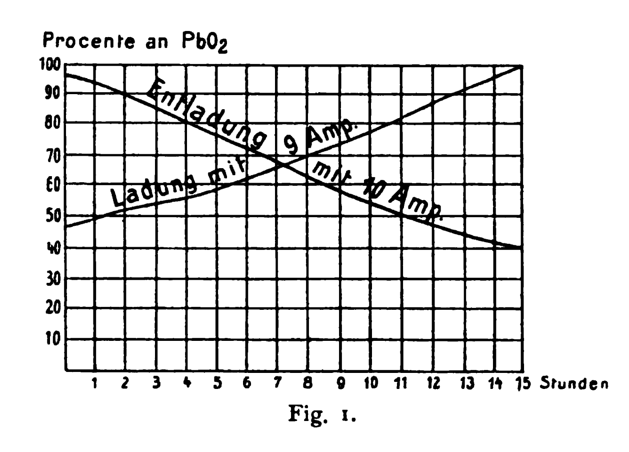


Fig. 1.

In einfacherer und genauerer Weise, als durch analytische Untersuchung der Elektrodensubstanz möglich ist, lässt sich die Menge des bei der Entladung gebildeten Sulfates aus dem Verbrauch der die Elektroden umgebenden Schwefelsäure ermitteln. Wie erwähnt fanden bereits Gladstone und Tribe, dass der Schwefelsäureverbrauch pro-

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 66.
2) Chem. News 65. 1892.
3) Proc. Roy. Soc. 50, p. 105. 1891.

portional der entnommenen Strommenge erfolgt. Ein Versuch einer quantitativen Messung dieses Schwefelsäureverbrauches ist zuerst von Aron[1]) gemacht, die genaueste Bestimmung verdankt man jedoch W. Kohlrausch und C. Heim.[2]) Da diese Messung für die Theorie des Accumulators von grosser Bedeutung ist, sei dieselbe hier ausführlich wiedergegeben, zumal an der quantitativen Sulfatbildung an beiden Elektroden selbst heute noch (wenn auch unbegreiflicherweise) Zweifel erhoben werden.

Ein Accumulator der Firma Büsche & Müller in Hagen i. W.[3]) wurde mit 5 Amp. geladen und mit 6,5 Amp. entladen und zugleich die Dichte der Säure durch ein Aräometer gemessen. Die Säuredichte fiel bezw. stieg fast genau proportional der durch die Zelle geflossenen Elektricitätsmenge, wie Fig. 2 zeigt.

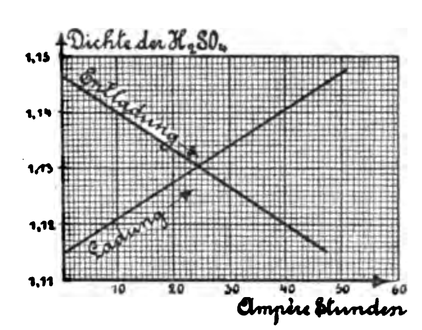


Fig. 2.

Nimmt man an, dass der chemische Prozess im Accumulator unserer Fundamentalgleichung (1) entsprechend verläuft, so verschwinden bei der Ladung 2 Moleküle Wasser und 2 Moleküle Schwefelsäure werden gebildet; umgekehrt bei der Entladung. Die Dichteänderung in dem Accumulator berechnet sich daher folgendermassen:

Der ungeladene Sammler enthält 3350 ccm Säure von der Dichte 1,115, d. h. von 16,32 Proz. Schwefelsäure.

Die Füllung wiegt also:

$$3350 \times 1{,}115 = 3735 \text{ g}$$

und enthält:

$$0{,}1632 \times 3735 = 610 \text{ g } H_2SO_4,$$

daher . . . 3125 g Wasser.

Infolge eines Ladungsstromes von 50 Ampèrestunden verschwinden nach obiger Vorstellung:

$$50 \times 2 \times 0{,}336 = 33{,}6 \text{ g Wasser}$$

und entstehen:

$$33{,}6 \times \frac{98}{18} = 183 \text{ g } H_2SO_4.$$

Die Füllung enthält nach 50 Ampèrestunden Ladung daher:

$$3125 - 33{,}6 = 3091{,}4 \text{ g Wasser}$$

und

$$610 + 183 = 793 \text{ g } H_2SO_4,$$

die Füllung wiegt demnach . . . . . 3884,4 g.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1883, p. 58 u. 100.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 1889, p. 327.
3) Jetzt Accumulatoren-Fabrik-Aktiengesellschaft, Hagen i. W.

Der Prozentgehalt beträgt also:

$$\frac{793}{3\,884,4} = 20,42 \text{ Prozent}$$

und die zugehörige Dichte ist 1,146. Daraus berechnet sich das Volumen der Flüssigkeit nach der Ladung zu:

$$\frac{3\,884}{1,146} = 3\,389 \text{ ccm.}$$

Die Beobachtung an den Sammlern hat die Dichte 1,147 nach 50 Ampèrestunden Ladung wirklich ergeben.

Es ist also bei dem vorliegenden Accumulator für 1 Ampèrestunde Ladung so gut wie genau 3,66 g Schwefelsäure — entsprechend der theoretischen Forderung — gebildet worden.

Neuerdings hat Mugdan[1]) in einer sehr interessanten Untersuchung über den Bleiaccumulator auch einige Versuche über die Sulfatbildung beschrieben. Kleine gut formierte und geladene Pollak-Platten wurden in verschieden konzentrierten Säuren mit einer Stromdichte von 0,02 Amp./qcm entladen und sodann die gebildete Sulfatmenge bestimmt. Es ergaben sich hierbei die in Tabelle 1 wiedergegebenen Werte:

Tabelle I.

| | Sulfatbildung in Proz. der theoret. Menge: | |
|---|---|---|
| | Pos. Platte | Neg. Platte |
| 1. Pollak-Platte entladen in Säure von 26 Proz. . . . | 94,0 | 100,0 |
| 2. Pollak-Platte entladen in Säure von 10 Proz. . . . | 90,1 | 98,7 |
| 3. Pollak-Platte nicht entladen in Säure von 26 Proz. | — | — |
| 4. Perforierte Gitterplatte nicht entladen in Säure von 26 Proz. . . . . . . . . . . . . . . . . . | — | — |
| 5. Perforierte Gitterplatte entladen in Säure von 10 Proz. | (80,3) | (21,7) |
| 6. Perforierte Gitterplatte entladen in 14 prozentiger $Na_2SO_4$-Lösung . . . . . . . . . . . . | — | (70,4) |

Die Spannung der Platten 5 und 6 war infolge geringerer Kapacität bereits lange vor Schluss der Entladung abgefallen; für Beurteilung der quantitativen Seite der Messungen kommen daher nur die Platten Nr. 1 und 2 in Betracht. Die für diese Platten erhaltenen Werte beweisen, dass auch in 10 prozentiger Säure bei der hohen Stromdichte von 0,02 Amp./qcm und nur 20 Minuten dauernder völliger (im technischen Sinne) Entladung auf der negativen und positiven Platte sich, der Theorie entsprechend, wesentlich Bleisulfat bildet.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, H. 23.

Die Entladung in Natriumsulfatlösung führt bei der positiven Platte, wie ersichtlich, nur zu Oxyd. Bei der negativen ist dagegen Sulfatbildung erkennbar.

Nach den erwähnten Messungen von W. Kohlrausch, Heim und Mugdan kann an der Thatsache einer an beiden Elektroden stattfindenden Sulfatbildung nicht gezweifelt werden, es bleibt jedoch noch zu erweisen, dass diese Sulfatbildung (und zwar an beiden Elektroden) auch den ihrer Bildungsenergie entsprechenden Beitrag zur Stromerzeugung liefert und nicht etwa teilweise oder ganz erst durch sekundäre, nicht stromliefernde Umsetzungen erfolgt. Dieser Beweis ist ebenfalls mehrfach und sehr exakt geführt worden. Zunächst ist zu erwähnen, dass die thermochemischen Untersuchungen von Tscheltzow und Streintz, welche im folgenden Kapitel eingehend erörtert werden, das Resultat ergeben haben, dass die aus der Reaktionswärme berechnete elektromotorische Kraft nur dann mit der wirklichen übereinstimmt, wenn man eine Sulfatbildung an beiden Elektroden annimmt. Kürzlich habe ich weiter gezeigt, dass die Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration genau zusammenfällt mit der Änderung an freier Energie, welche 2 Moleküle Schwefelsäure erleiden, wenn man sie von einer Konzentration auf eine andere bringt.[1]) Die Grösse der Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säuredichte ist also ebenfalls ein sehr exakter Beweis dafür, dass die Sulfatbildung an beiden Elektroden stromliefernd, d. h. primär und nicht sekundär erfolgt.

c) Wasserbildung. Es bleibt noch zu untersuchen, ob auch die Wasserbildung unserer Reaktionsgleichung entsprechend erfolgt und elektromotorisch wirksam ist. Die Thatsache der Wasserbildung geht unmittelbar aus obigen Messungen und Rechnungen von Kohlrausch und Heim hervor. Ausserdem kann man dieselbe und zugleich auch ihre Anteilnahme an der Stromlieferung erweisen durch Messungen der elektromotorischen Kraft der einzelnen Accumulatorelektroden gegen eine Wasserstoffelektrode bei verschiedenen Säuredichten, welche ich kürzlich[2]) ausgeführt habe. Man erhält nämlich so die zwei galvanischen Kombinationen $PbO_2 - H_2$ und $Pb - H_2$, in denen sich bei Stromentnahme folgende chemische Reaktionen abspielen:

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2H_2O,$$
$$Pb + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2.$$

Es wird also in beiden Elementen bei Stromlieferung $1\,H_2SO_4$ verbraucht, in dem $PbO_2 - H_2$-Element aber ausserdem noch 2 Moleküle Wasser gebildet. Daher müssen sich, wie eine einfache energetische Überlegung zeigt, die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Kom-

1) Vergl. Kapitel IV.
2) Vergl. Kapitel V.

binationen bezüglich ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration nur durch die Änderung unterscheiden, welche die Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erfährt. Da nun die mittels dieses Satzes berechneten elektromotorischen Kräfte mit den gemessenen vorzüglich übereinstimmen, unterliegt es keinem Zweifel, dass auch die Wasserbildung aus dem Superoxyd den ihr zukommenden Anteil an der Stromerzeugung im Bleiaccumulator hat.

Durch die in obigen Zeilen enthaltenen Forschungsresultate ist also der vollgültige Beweis erbracht, dass der im Bleiaccumulator sich abspielende chemische Vorgang nur der durch die Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightleftarrows 2PbSO_4 + 2H_2O$$

dargestellte und kein anderer sein kann und dass der Verbrauch bezw. die Bildung dieser Stoffe primär (stromliefernd) erfolgt. Wird der Accumulator mit sehr hohen Stromdichten beansprucht, so können allerdings andere Nebenreaktionen auftreten, welche unter normalen Verhältnissen nicht möglich sind. So wird z. B. bei sehr schneller Entladung die Säure in der aktiven Masse so stark erschöpft, dass eine Bildung von Sulfat nicht mehr stattfinden kann. Die aktive Masse wird in diesem Fall nur zu Bleihydroxyd oxydiert bezw. reduziert, nach der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2O = 2Pb(OH)_2.$$

Selbstverständlich arbeitet der Accumulator dann irreversibel mit einem sehr schlechten Nutzeffekt, auch beträgt die elektromotorische Kraft nur ca. 1 Volt. Bei Ladung mit hoher Stromdichte kann im Gegenteil die Säure, wie wir unten sehen werden, an den Elektroden, namentlich an der positiven, stark konzentriert werden, so dass eine Bildung von Überschwefelsäure und an der negativen Elektrode eine Reduktion von Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, ja sogar bis zu Schwefel möglich wird. Man kann die Bildung dieser Zersetzungsprodukte der Schwefelsäure leicht nachweisen, wenn man einen Accumulator mit sehr konzentrierter Säure (70 Proz. $H_2SO_4$) füllt und dann mit hohen Stromdichten auflädt. Die Säure in der Nähe der positiven Elektrode bläut dann Jodkalium-Stärke, während sich an der negativen Elektrode reichlich Schwefelwasserstoff entwickelt und weisser Schwefel abscheidet. Die Bildung dieser Stoffe findet jedoch nur unter solch abnormen Verhältnissen statt, unter normalen Bedingungen ist dieselbe nicht nachweisbar.

Es bleibt jetzt noch eine Frage zu erörtern, welche sozusagen die Lebensfrage des Bleiaccumulators bildet und welche kürzlich von Nernst[1]) eingehend erörtert ist. Die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure zwischen Platinelektroden liefert bei einer Spannung von 1,7 Volt eine schwache und bei 1,9 Volt bereits an beiden Polen eine kräftige Gasentwicklung. Man sollte

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1900.

daher vermuten, dass es ausgeschlossen sei, mit verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt einen Accumulator zu konstruieren, dessen elektromotorische Kraft über 1,7 Volt liegt, da bei dieser Spannung der Elektrolyt in seine Bestandteile zerfällt. Ersetzt man jedoch die Platinelektroden durch solche aus Blei, so erhält man einen dauernden Strom erst bei einer Spannung von etwa 2 Volt und die Produkte der Elektrolyse sind nicht Wasserstoff und Sauerstoff, sondern Blei und Bleisuperoxyd. Erst wenn die Spuren vorhandenen Bleisulfates verbraucht sind, tritt bei einer Spannung von etwa 2,3 Volt die Gasentwicklung ein. Die Bildung von Blei und Bleisuperoxyd aus Bleisulfat erfolgt in diesem Fall bei einer bedeutend kleineren Spannung als die Zersetzung des Wassers. Die Elektrolyse liefert also von den möglichen Produkten nicht die mit dem geringsten Arbeitsaufwand zu gewinnenden, sondern solche mit einem erheblich grösseren Energieinhalt, nämlich $Pb + PbO_2$ anstatt Knallgas. Die Erklärung für dieses abnorme Verhalten des Bleies, durch welches offenbar erst die Möglichkeit gegeben ist, einen Accumulator von 2 Volt herzustellen, lässt sich leicht herleiten aus der kürzlich von Nernst gegebenen Theorie über die Wasserstoffentwicklung an Metallen, welche durch Versuche von Caspari[1]) geprüft wurde.

Hiernach ist zu der zur Zersetzung eines Elektrolyts mindestens aufzuwendenden Spannung (freien Bildungsenergie) noch ein additives Glied hinzuzufügen, welches einer spezifischen Eigenschaft des Elektrodenmaterials Rechnung trägt und welches, wie die Versuche zeigten, um so grösser ist, je geringere Mengen von Wasserstoff das Elektrodenmetall zu absorbieren vermag. Es scheint also, dass die Arbeit, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Metallfläche erforderlich ist, mit der Occlusionsfähigkeit ausserordentlich stark abnimmt.

Über die Occlusion von Wasserstoff durch Blei liegt nun eine grosse Zahl von Untersuchungen[2]) vor, welche sämtlich das Resultat ergeben haben, dass Blei im Vergleich zu anderen Metallen nur sehr wenig oder gar keinen Wasserstoff zu occludieren vermag. Die Arbeit, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen erforderlich ist, wird daher an einer Bleifläche ganz erheblich grösser sein als an einer Platinfläche, und so kommt es, dass bei der Elektrolyse verdünnter bleisulfathaltiger Schwefelsäure nicht Wasserstoff, sondern Blei gebildet wird.

Dass in der That die Verhältnisse hier so liegen, beweist folgender einfacher Versuch. Eine Platinschale und eine gleich grosse

1) Zeitschr. physikal. Chem. XXX, H. 1, p. 89. 1899.

2) G. Meyer, Wied. Ann. 33, p. 278. 1888. — Frankland, Proc. Roy. Soc. XXXV, p. 67. — Gladstone u. Tribe, On the Chemistry of Secondary Batteries, p. 48. — Streintz, Wied. Ann. 38, p. 355. — Cantor, Monatshefte für Chemie 11, p. 444. — Shields, Chem. News 65, p. 193. 1892. — Scott, Wied. Ann. 67, p. 388. 1899.

Bleischale wurden als Kathoden in einen Stromkreis hintereinander geschaltet. In beiden Schalen befand sich festes Bleisulfat, welches mit verdünnter Schwefelsäure übergossen war; als Anoden dienten in beiden Fällen Platindrahtspiralen. Durch die Schalen wurde hierauf ein Strom von 0,02 Amp. gesandt (Stromdichte ca. 0,0004 Amp./qcm).

Bei dieser Stromdichte besass die Bleischale gegen eine eingetauchte Bleisuperoxydelektrode eine Potentialdifferenz von 1,92 Volt, die Platinschale dagegen nur 1,60 Volt. Diese Spannungsmessungen zeigten also bereits an, dass in der Platinschale eine Reduktion von Bleisulfat ausgeschlossen war. Dieses Resultat bestätigte sich auch, indem nach dreiwöchentlichem Stromschluss das Bleisulfat in der Platinschale gänzlich unverändert, das Sulfat in der Bleischale jedoch fast völlig zu Bleischwamm reduziert war. Erhöht man in obigem Versuch die Stromdichte auf etwa 0,001 Amp./qcm, so wird auch an der Platinfläche der Wasserstoff unter so hohem Druck gebildet, dass eine Reduktion von Bleisulfat stattfindet. Für die Abscheidung des Sauerstoffes dürften die gleichen Gesichtspunkte zutreffen; jedenfalls ist auch hier eine starke Verzögerung ausser Zweifel.

## Theorie der Stromerzeugung von Darrieus.

Gegen die im vorigen Abschnitt entwickelte Sulfattheorie hat sich 1892 in mehreren Abhandlungen Darrieus[1]) ausgesprochen und eine neue Theorie der chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator entwickelt. Von der von Berthelot gefundenen Thatsache ausgehend, dass sich bei der Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure unter Anwendung hoher Stromdichten Überschwefelsäure bildet, nimmt Darrieus an, dass auch bei der Ladung des Accumulators in verdünnter Säure primär Überschwefelsäure entsteht, welche sich dann sekundär mit Bleisulfat zu Superoxyd und Schwefelsäure umsetzt, entsprechend der Gleichung:

$$H_2S_2O_8 + PbSO_4 + 2\,H_2O = PbO_2 + 3\,H_2SO_4.$$

Den Vorgang an der negativen Elektrode fasst Darrieus ebenso wie Gladstone und Tribe als Reduktion des Bleisulfates zu metallischem Blei auf. Bezüglich des Entladungsvorganges ist jedoch Darrieus ebenfalls anderer Meinung. An der Bleischwammelektrode soll sich primär Bleisuboxyd, an der Superoxydelektrode primär Bleioxyd bilden, welche Stoffe sich sekundär mit der Schwefelsäure zu Sulfat vereinigen, gemäss den Gleichungen:

$$Pb_2O + H_2SO_4 = Pb + PbSO_4 + H_2O$$
$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Darrieus hat es auch unternommen, diese Hypothesen durch Versuche zu bestätigen. Da sich dieselben jedoch grösstenteils selbst wider-

1) Lum. électr. 44, p. 513. 1892. — Vergl. auch: Schoop, Zeitschr. f. Elektrochem. 1894, p. 293. — Schoop, Handbuch der Accumulatoren 1898, p. 487.

sprechen und später von hervorragenden Forschern direkt widerlegt sind, so können wir von einer Wiedergabe derselben hier Abstand nehmen. Gegen die Darrieus'sche Theorie haben sich zuerst Gladstone und Hibbert[1]) gewandt, indem sie zeigten, dass ein Zusatz von Überschwefelsäure zur Anodensäure keine Erhöhung der elektromotorischen Kraft herbeiführt, wie Darrieus behauptet hatte und auch unmittelbar aus seiner Theorie folgt, sondern eher eine Verminderung. Eingehende, sehr interessante Untersuchungen über die Bildung der Überschwefelsäure verdankt man Elbs und Schönherr.[2]) Sie zeigten, dass die Bildung der Überschwefelsäure nur in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure (Dichte 1,3 bis 1,5) in grösseren Mengen erfolgt, in verdünnteren Säuren, wie sie im Accumulator zur Verwendung kommen, jedoch nur in ganz geringen Mengen möglich ist. Ausserdem ergab sich ein starker Einfluss der Stromdichte. Bei Verwendung von Säure solcher Konzentration, wie sie im Accumulator benutzt wird (Dichte 1,15), erhielten Elbs und Schönherr bei einer Stromdichte von 1 Amp. pro qcm nur etwa 7 Proz. der theoretischen Menge an Überschwefelsäure, bei einer Stromdichte von 0,5 Amp. war die Überschwefelsäure bereits unbestimmbar. Da man nun den Accumulator mit beliebig kleiner Stromdichte laden kann, ist eine Bildung von Überschwefelsäure im Accumulator unter normalen Bedingungen ausgeschlossen.

Kürzlich sind von Mugdan[3]) die Versuche von Darrieus experimentell widerlegt worden. Ebenso wie Gladstone und Hibbert fand auch Mugdan, dass ein Zusatz von Überschwefelsäure die elektromotorische Kraft des Accumulators nicht vermehrt, sondern vermindert. Die Überschwefelsäure vermag nicht Bleisulfat zu Superoxyd zu oxydieren, sondern desoxydiert im Gegenteil Superoxyd zu Sulfat unter Entwicklung von ozonhaltigem Sauerstoff. Weiter hat Mugdan durch direkte Versuche erwiesen, dass selbst bei Säure von nur 4,9 Proz. und den abnorm hohen Entladestromdichten von 0,018 bis 0,025 Amp. pro qcm sich keine nachweisbare Menge von Oxyd oder Suboxyd, wie Darrieus annimmt, sondern nur Sulfat bildet.

Obgleich die Darrieus'sche Theorie durch die erwähnten Untersuchungen als widerlegt zu betrachten ist, sei doch noch bemerkt, dass auch eine rein energetische Überlegung die Unhaltbarkeit der Darrieus'schen Hypothesen direkt ergiebt. Die freiwillige Bildung des Superoxydes aus Überschwefelsäure und Bleisulfat, sowie die Entstehung von $PbSO_4$ aus $Pb_2O$, bezw. $PbO$ und $H_2SO_4$ ist notwendig mit grossem Energieverlust verbunden; dieser steht aber in direktem Widerspruch mit der Thatsache, dass der Accumulator bei geringen

1) Chem. News 65, p. 309. 1892.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1895, p. 417, 473 und 1896, p. 245, 471.

3) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, p. 309.

Stromdichten absolut reversibel (ohne Energieverlust) arbeitet (siehe Kapitel IX). Ausserdem wird im Sinne der Darrieus'schen Theorie bei dem Ladungsprozess Schwefelsäure (primär) nicht in Freiheit gesetzt, sondern im Gegenteil zur Überschwefelsäurebildung verbraucht. Die Ladespannung müsste daher mit zunehmender Säurekonzentration sinken, was ebenfalls mit den Thatsachen in direktem Widerspruch steht.

### Theorie der Stromerzeugung nach Elbs.

Eine bezüglich des Vorganges an der Anode von der reinen Sulfattheorie abweichende Vorstellung der chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator hat in höchst sinnreicher Weise Elbs[1]) entwickelt. Die Möglichkeit der elektrolytischen Darstellung von Bleitetracetat ($Pb(CH_3COO)_4$) aus Bleidiacetat ($Pb(CH_3COO)_2$) führte Elbs zu der Annahme, dass sich auch im Bleiaccumulator primär das Sulfat des vierwertigen Bleies, Bleidisulfat $Pb(SO_4)_2$ bildet, welches sich dann mit Wasser erst sekundär zu Superoxyd und Schwefelsäure umsetzt. Bei der Ladung findet also an der Anode zunächst die Reaktion statt:

$$PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$$

und hierauf

$$Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4.$$

Für die Entladung nimmt Elbs ebenfalls die Bildung von Bleisulfat aus Superoxyd und Blei an.

Der obige freiwillige Zerfall des Bleidisulfates ist jedoch, wie Nernst[2]) hervorgehoben hat, ein irreversibeler Vorgang, welcher nur unter einem nicht unbedeutenden Verlust an freier Energie von selbst verlaufen kann. Die Elbs'sche Theorie stellt den Accumulator also ebenfalls als ein irreversibeles Element dar und ist daher gleichfalls unhaltbar, wie sich unten eingehend zeigen wird. Auch die Thatsache, dass die Ladespannung des Accumulators mit der Säurekonzentration stark ansteigt, steht im Widerspruch mit der Theorie von Elbs.

Im Sinne dieser Theorie lässt sich der Ladevorgang, an beiden Elektroden zugleich betrachtet, durch die einfache Gleichung darstellen:

$$2PbSO_4 = Pb(SO_4)_2 + Pb.$$

Dieser Gleichung entsprechend wird in Summa bei der Ladung Schwefelsäure aus dem Elektrolyten weder aufgenommen noch an diesen abgegeben. Da nun $PbSO_4$ in fester Form zugegen ist und daher die freie Energie des gelösten Sulfates konstant (gleich derjenigen des festen Salzes) ist, so müsste die Affinität obiger Reaktion und daher auch die Ladespannung unabhängig von der Säurekonzentration sein, was, wie erwähnt, nicht der Fall ist.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, p. 70. 1896.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, p. 78.

Neuerdings ist in dem Laboratorium von Prof. Elbs das Bleidisulfat und ein Doppelsalz desselben dargestellt worden. Das Salz zersetzt sich auch, ebenso wie das isomere Bleipersulfat, beim Übergiessen mit Wasser momentan in Bleisuperoxyd und Schwefelsäure, wie Elbs auf der VI. Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft vorgeführt hat. Die Darstellung des Bleidisulfates[1]) ist jedoch nicht unter Bedingungen erfolgt, wie sie im Accumulator vorhanden sind, so dass diese hochinteressanten chemischen Untersuchungen, wie Nernst[2]) hervorgehoben hat, einen Schluss auf die Vorgänge im Bleiaccumulator nicht zulassen.

Der Energieverlust, welcher mit dem Zerfall des Bleidisulfates verbunden ist, liesse sich leicht durch Messung der Wärmemenge bestimmen, welche beim Übergiessen von 1 g-Mol. Bleidisulfat mit Accumulatorsäure frei wird. Da der Temperaturkoeffizient des Accumulators sehr klein ist, würde diese einfache calorimetrische Messung den Energieverlust in Volt auszudrücken erlauben, welcher im Accumulator auftreten müsste, wenn sich der chemische Prozess in der angegebenen Weise abspielen würde. Eine derartige Messung wird sehr wahrscheinlich mehrere Hundertstel oder gar Zehntel Volt ergeben, was aus der Schnelligkeit, mit welcher die Zersetzung vor sich geht, zu schliessen ist. Ein derartiger Energieverlust ist aber mit der absoluten Reversibilität des Accumulators bei schwachen Stromdichten unvereinbar.

# II.

# Thermodynamische Theorie der Stromerzeugung.

Wie wir im vorigen Kapitel sahen, wird in einem Accumulator die elektrische Energie nicht als solche selbst aufgespeichert, sondern in Form von potentieller chemischer Energie, welche bei Stromabgabe erst wieder in elektrische Energie umgesetzt werden muss. Wir haben uns daher zunächst mit den Gesetzen zu beschäftigen, welche die Umwandlung chemischer Energie in elektrische und umgekehrt bestimmen. Die gesamte Energieänderung, welche einen chemischen Prozess begleitet, ist bekanntlich durch die Reaktionswärme gegeben. Lassen wir die Reaktion anstatt im Calorimeter in einem galvanischen Element (und ein solches ist der geladene Accumulator) sich abspielen, so erhalten wir eine gewisse Menge elektrischer Energie, welche wir quantitativ in Arbeit umsetzen können, die uns also sogenannte „freie

1) Leider fehlen zur Zeit noch genauere Angaben.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. VI, p. 46. 1899.

Energie“ im Helmholtz'schen Sinne dieses Wortes darstellt. Nun besteht zwischen der Wärmetönung $U$ eines Vorganges und der Änderung an freier Energie (maximaler Arbeit) $A$ nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie die Beziehung:

$$A = U + T\frac{\partial A}{\partial T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

worin $T$ die absolute Temperatur und daher $\frac{\partial A}{\partial T}$ den Temperaturkoeffizienten der Arbeitsfähigkeit des Systems bedeutet. Beziehen wir die Wärmetönung, wie üblich, auf 1 g-Äquivalent reagierender Substanz, so haben wir für $A$ die elektrische Energie zu setzen, welche dem Umsatz von 1 g-Äquivalent entspricht, also, wenn $E$ die elektromotorische Kraft des Accumulators bedeutet:

$$A = 96\,540 \cdot E \text{ Volt-Coulomb.}$$ [1])

Beachten wir, dass 1 Volt-Coulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so ergiebt der zweite Hauptsatz für die Beziehung zwischen Wärmetönung und elektromotorischer Kraft die Gleichung:

$$E = \frac{U}{23\,073} + T\frac{\partial E}{\partial T} \text{Volt} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Diese von v. Helmholtz im Jahre 1882 entwickelte Gleichung erlaubt aus der Wärmetönung der stromliefernden Reaktion und dem Temperaturkoeffizienten der elektromotorischen Kraft diese letztere zu berechnen, oder aus $E$ und $U$ den Temperaturkoeffizienten zu ermitteln. Sie hat seither zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen erfahren.

Wir wollen dieselbe auf den Accumulator zunächst in einem möglichst einfachen Falle anwenden. Wie wir in dem Kapitel: „Temperatur-Koeffizient“ sehen werden, wird bei einer Säuredichte von 1,044 (15° C.) (0,70 g-Mol. $H_2SO_4$ pro Liter) die elektromotorische Kraft des Accumulators unabhängig von der Temperatur, es ist also in diesem Falle $\frac{\partial E}{\partial T} = 0$. Für die genannte Säuredichte (jedoch nur für diese) gilt daher die einfache Beziehung (Thomson'sche Regel):

$$E = \frac{U}{23\,073} \text{Volt} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

worin für $U$ die auf 1 g-Äquivalent bezogene Wärmetönung unserer Reaktionsgleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

einzusetzen ist. Die Bestimmung des Wärmewertes $U$ dieser Reaktion verdankt man wiederum dem auf dem Gebiete der Accumulatortheorie so verdienstvollen Forscher Fr. Streintz[2]) und dem französischen Physiker

1) Da nach dem Faraday'schen Gesetz 96 540 Coulomb 1 g-Äquivalent chemischer Substanz umsetzen.

2) Wied. Ann. 53, p. 698. 1894.

Tscheltzow.[1]) Von den genannten Forschern ist auch zuerst die elektromotorische Kraft des Accumulators mittels obiger Gleichung berechnet worden. Da die Reaktion der festen Stoffe Bleisuperoxyd und Blei sehr langsam verläuft, ist eine direkte calorimetrische Bestimmung der Reaktionswärme nicht ausführbar, man muss die Reaktion auf einem Umwege leiten. Streintz bestimmte zu diesem Zwecke die Reduktionswärme des Bleisuperoxydes durch ein Gemisch von wässeriger schwefliger Säure und Salzsäure, wobei das Superoxyd in Sulfat übergeht. Die Wärmetönung dieser Reaktion ergab sich zu:

$$PbO_2 + H_2SO_3aq = PbSO_4 + Aq + 76\,700 \text{ cal.} \quad . \; . \; . \quad (5)$$

Nun beläuft sich die Oxydationswärme der schwefligen Säure nach Thomsen[2]) zu:

$$H_2SO_3aq + O = H_2SO_4aq + 63\,600 \text{ cal.} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$

Die Subtraktion von Gleichung (5) und (6) ergiebt:

$$PbO_2 - O + H_2SO_4aq = PbSO_4 + Aq + 13\,100 \text{ cal.} \quad . \; . \; . \quad (7)$$

Für die Oxydation des Bleies zu Bleioxyd und Neutralisation des Oxydes zu Sulfat fand Thomsen den Wärmewert:

$$Pb + O + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + Aq + 73\,700 \text{ cal.} \quad . \; . \; . \quad (8)$$

woraus sich durch Addition mit Gleichung (7) schliesslich die Wärmetönung der Accumulatorreaktion ergiebt zu:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4aq = 2\,PbSO_4 + Aq + 86\,800 \text{ cal.} \quad . \; . \quad (9)$$

Tscheltzow hat gleichfalls die Reduktionswärme des Bleisuperoxydes durch schweflige Säure (jedoch gasförmige) gemessen und gefunden:

$$PbO_2 + SO_{2\,(Gas)} = PbSO_4 + 82\,600 \text{ cal.}$$

Ausserdem bestimmte er die Oxydationswärme des Merkuronitrates durch Bleisuperoxyd und erhielt:

$$PbO_2 + 2\,HgNO_3 + 4\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,Hg(NO_3)_2 + 2\,H_2O + 31\,800 \text{ cal.}$$

Aus diesen Zahlen berechnet sich die Bildungswärme des Bleisuperoxydes zu:

$$PbO + O = PbO_2 + 12\,100 \text{ cal.},$$

während sich aus den Messungen von Streintz ergiebt:

$$PbO + O = PbO_2 + 10\,100 \text{ cal.}$$

Die Wärmetönung der Accumulatorreaktion ist daher nach den Messungen von Tscheltzow etwas höher als der Streintz'sche Wert und beträgt 88800 cal. Es ist noch zu beachten, dass die oben verwendeten thermochemischen Daten von Thomsen sich auf sehr verdünnte Schwefelsäure (1 Mol. $H_2SO_4$ auf ca. 400 Mol. $H_2O$) beziehen. Wollen wir die elektromotorische Kraft für eine bestimmte Säurekonzentration berechnen, so haben wir noch die Verdünnungswärme der Schwefelsäure in Rechnung

1) Compt. rend. 100, p. 1458. 1885.

2) Thermochemische Untersuchungen.

zu bringen. Für eine Säuredichte von 1,044, für welche die einfache Beziehung (4) gültig ist, haben wir in Abzug zu bringen eine Verdünnungswärme von

$$2(H_2SO_4, 78\,H_2O) = 2(H_2SO_4, 400\,H_2O) + 1056 \text{ cal.}$$

Es wird folglich:

$$2\,U = 85\,700 \text{ cal. bez. } 87\,700 \text{ cal.}$$

und daher die elektromotorische Kraft des Accumulators nach Gleichung (4)

$$E = 1{,}86 \text{ Volt (Streintz)},$$
$$E = 1{,}90 \text{ Volt (Tscheltzow)},$$

während die Messung für diese Säuredichte den hiermit vorzüglich übereinstimmenden Wert von 1,89 bis 1,90 Volt ergiebt (vergl. Kapitel IV).

Eine Berechnung der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei der gebräuchlichen Säuredichte von 1,15 $(1\,H_2SO_4 + 21\,H_2O)$ ist nicht mittels Gleichung (4), sondern nur mit Hilfe von Gleichung (3) ausführbar, da in diesem Fall das Glied $T\frac{\partial E}{\partial T}$ bereits einen beträchtlichen Wert besitzt. Für die Verdünnungswärme der Schwefelsäure haben wir bei dieser Konzentration den erheblich grösseren Wert von 1600 cal. in Abzug zu bringen, es ergiebt sich dann: $2\,U = 85\,200$ cal. bezw. 87 200 cal., $T = 290$, $\frac{\partial E}{\partial T} = +\,0{,}4 \cdot 10^{-3}$ (vergl. Kapitel VI), woraus sich eine elektromotorische Kraft berechnet von:

$$E = 1{,}96 \text{ bezw. } 2{,}01 \text{ Volt},$$

während die wirkliche (beobachtete) elektromotorische Kraft 1,99 bis 2,01 Volt beträgt.

Als drittes Beispiel sei eine Berechnung für sehr verdünnte Säure von 0,01 g-Mol. $H_2SO_4$ pro Liter durchgeführt, bei welcher die elektromotorische Kraft nur 1,66 Volt (18° C.) beträgt. Bei dieser Säurekonzentration haben wir zu obigen thermochemischen Daten noch eine Verdünnungswärme von 1088 cal. hinzuzufügen. Es ist daher zu setzen: $2\,U = 87\,900$ cal. bezw. 89 900 cal., $\frac{\partial E}{\partial T} = \text{ca.} -0{,}001$ (vergl. Kapitel VI), woraus sich mittels Gleichung (3) ein Wert von 1,63 Volt ergiebt, was in Anbetracht der Unsicherheit des Wertes von $\frac{\partial E}{\partial T}$ mit der gemessenen elektromotorischen Kraft genügend übereinstimmt. In diesem Falle beträgt das Glied $T\frac{\partial E}{\partial T}$ bereits $-0{,}29$ Volt, eine Berechnung aus der Wärmetönung allein nach Gleichung (4) würde also einen total unrichtigen Wert liefern. Obgleich die Wärmetönung mit der Verdünnung der Säure ansteigt, nimmt doch die elektromotorische Kraft stark ab.

Die Thatsache, dass die auf rein energetischem Wege aus der Reaktionswärme berechneten elektromotorischen Kräfte mit den wirklich beobachteten so vorzüglich übereinstimmen, ist, wie bereits im vorigen Kapitel erwähnt, ein einwandsfreier Beweis, dass die chemischen Vorgänge im Bleiaccumulator nur die durch unsere Fundamentalgleichung (1) dargestellten und keine anderen sein können. Man findet häufig die Ansicht vertreten, dass die Sulfatbildung nur an der Bleischwammelektrode primär (stromliefernd) erfolgt, an der Superoxydelektrode jedoch erst sekundär durch Einwirkung der Schwefelsäure auf primär entstandenes Oxyd. Gleichung (3) erlaubt diese Ansicht auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Geht der Entladungsprozess in der erwähnten Weise vor sich, so entspricht demselben eine Wärmetönung, welche um den Wert:

$$PbO + H_2SO_4\,aq = PbSO_4 + Aq + 23\,400\ \text{cal.}$$

kleiner ist als die oben angegebene. Die elektromotorische Kraft berechnet sich dann zu 1,32 Volt anstatt zu 1,9 Volt. Die Möglichkeit einer primären einseitigen Sulfatbildung ist daher ausgeschlossen.

Das Glied $T\frac{\partial E}{\partial T}$ in Gleichung (3) wird die sekundäre oder latente Wärme eines galvanischen Elementes genannt, da es die Wärmemenge darstellt, welche das arbeitende Element der Umgebung entzieht, bezw. an diese abgiebt, je nach ihrem Vorzeichen. In dem Bleiaccumulator ist bei der gebräuchlichen Säurekonzentration die elektrische Energie grösser als die Wärmetönung und daher $\frac{\partial E}{\partial T}$ positiv, woraus weiter folgt, dass der Accumulator bei Entladung unter Wärmeabsorption und bei Ladung unter Wärmeentwicklung arbeiten muss, wie auch direkte Temperaturmessungen von Duncan erwiesen haben. Wie sich in dem Kapitel über den Temperaturkoeffizienten zeigen wird, findet bei verdünnter Säure gerade das Umgekehrte statt.

Genaue quantitative Messungen der sekundären Wärme des Accumulators sind von Streintz[1]) ausgeführt. Eine kleine Zelle mit aus Tudor-Platten geschnittenen Elektroden von $9{,}3 \times 1{,}6$ qcm Plattengrösse wurde in das Reagierglas eines Bunsen'schen Eiscalorimeters gesetzt und mit schwachem Strom von konstanter Stärke geladen und entladen und die dabei entwickelten Wärmemengen bestimmt. Die Wärmeentwicklung bei der Entladung setzt sich dann zusammen aus der Differenz der in dem Element frei werdenden Joule'schen Wärme und der sekundären Wärme und diejenige bei der Ladung aus Summe von Joule'scher und sekundärer Wärme. Bezeichnen wir die letztere Wärme mit $S$, die Stromstärke mit $i$ und den möglichst klein zu wählenden inneren Widerstand der Zelle

1) Wied. Ann. 49, p. 564. 1893.

mit $w$, so wird in dem Accumulator bei Entladung eine Wärmemenge von

$$q = i^2 w - Si \text{ Watt-sec.}$$

und bei der Ladung eine Wärmemenge von

$$q' = i^2 w + Si \text{ Watt-sec.}$$

entwickelt. Den Einfluss der Joul'schen Wärme können wir mit Streintz leicht dadurch zum Verschwinden bringen, dass wir $w$ und $i$ möglichst klein wählen und die Wärmeentwicklung sowohl bei Ladung als auch bei Entladung messen. Wird die Stromstärke $i$ in beiden Fällen gleich gross genommen, so ergiebt sich für S die Gleichung:

$$S = \frac{1}{2i}(q' - q) = T\frac{\partial E}{\partial T}$$

Die Resultate der Streintz'schen Untersuchung sind in folgender Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

| Säure-dichte | $E$ Volt | Strom-stärke $i$ Amp. | Wärmeentwicklung Watt-sec. Entladung $q$ | Wärmeentwicklung Watt-sec. Ladung $q'$ | Ver-suchs-dauer | Sek. Wärme $S$. Watt-sec. gemessen | Sek. Wärme $S$. Watt-sec. berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,155 | 1,99 | 0,100 | 0,0040 | 0,0228 | 61 Min. | 0,094 | 0,089 |
| 1,153 | 1,99 | 0,0678 | 0,00159 | 0,0137 | 120 „ | 0,089 | 0,086 |
| 1,237 | 2,07 | 0,0729 | 0,00547 | 0,01225 | 60 „ | 0,046 | 0,041 |

Die letzte Kolumne enthält die aus dem Temperaturkoeffizienten (vergl. Kapitel VI) berechneten Werte der sekundären Wärme. Die Übereinstimmung derselben mit den calorimetrischen Messungen ist in Anbetracht der geringen Wärmemengen, um welche es sich hier handelt, sehr zufriedenstellend. Leider beziehen sich diese Messungen nur auf konzentriertere Säuren. Es wäre wohl sehr interessant, eine Bestimmung der sekundären Wärme bei sehr verdünnter Säure auszuführen, da dieselbe dann, wie sich unten zeigen wird, ausserordentlich grosse, und zwar negative Werte annimmt. Es können jedoch derartige Messungen nur mit äusserst geringen Stromdichten ausgeführt richtige Resultate ergeben, da sonst an den Elektroden starke Konzentrationsänderungen der Säure auftreten, welche bei ihrem Augleich bedeutende Wärmemengen entwickeln. Der hierdurch bedingte Fehler wird bei derartigen calorimetrischen Messungen oft erheblich grösser sein als der durch den inneren Widerstand verursachte.

Weitere Anwendungen der Thermodynamik auf den Bleiaccumulator werden wir in den Kapiteln IV, V, VI und VII kennen lernen.

## III.

# Osmotische Theorie der Stromerzeugung.

Die vorstehenden thermodynamischen Erörterungen ermöglichen zwar eine sichere Entscheidung über die stromliefernden chemischen Prozesse zu treffen, einen tieferen Einblick in das Zustandekommen der Potentialdifferenz gewähren dieselben nicht, ein solcher ist nur von der Anwendung der neueren, von Nernst gegebenen „Osmotischen Theorie“ des galvanischen Elementes zu erhoffen; die Nernst'sche Theorie besitzt mithin auch für den Bleiaccumulator die grösste Bedeutung und wir müssen uns daher kurz mit den Grundbegriffen derselben vertraut machen.

Tauchen wir irgend einen Metallstab in einen Elektrolyten ein, so entsteht zwischen Metall und Flüssigkeit eine Potentialdifferenz, welche einen Strom von solcher Richtung zu erzeugen strebt, dass Metall in den Elektrolyten übergeführt wird. Diese von selbst auftretende Potentialdifferenz beweist, dass einem jeden Metall ähnlich wie einem löslichen Salz ein starkes Bestreben zukommt, in Lösung, d. h. in den Ionenzustand überzugehen. Nernst hat diese Eigenschaft der Metalle treffend als elektrolytische Lösungstension bezeichnet.

Sobald sich in der das Metall umgebenden Flüssigkeit Metallsalz gebildet hat, nimmt die Potentialdifferenz ab, da der osmotische Druck der Metallionen der Lösungstension entgegenwirkt. Erhöhen wir die Konzentration an Metallionen noch weiter, so wird schliesslich die Potentialdifferenz Null werden, sobald der osmotische Gegendruck der Metallionen gleich der Lösungstension geworden ist. Die Lösungstension ist also energetisch gleichwertig mit dem osmotischen Druck einer solchen Ionenlösung. Die Grösse der Potentialdifferenz, welche an der Berührungsstelle zwischen einem Metall und der Lösung eines seiner Salze auftritt, ergiebt sich dann im Sinne der Nernst'schen Theorie folgendermassen. Lassen wir von dem Metall in die Lösung eine Elektrizitätsmenge von $1\ F = 96\,540$ Coulomb übertreten, welche nach dem Faraday'schen Gesetz der Auflösung von 1 g-Äquivalent des Metalles entspricht, so wird eine Arbeit von $\varepsilon \cdot F$ Voltcoulomb geleistet, wenn $\varepsilon$ die gesuchte Potentialdifferenz bezeichnet. Gleichzeitig werden $\frac{1}{n}$ g-Ionen des Metalles ($n$ = Wertigkeit) von dem Lösungsdruck $P$ auf den osmotischen Druck $p$ der Ionen in der Lösung gebracht, was einer Arbeit von $\frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p}$[1]) entspricht. Da nun der Vorgang der Auflösung

1) Wird 1 g-Mol. eines Gases oder eines in Lösung befindlichen Stoffes von dem Gas- bezw. osmotischen Druck $p$ auf den Druck $p-dp$ gebracht, so wird

eines Metalles reversibel leitbar ist, so muss die elektrische Arbeit gleich der osmotischen sein. Drücken wir die Gaskonstante $R$ in elektrischem Energiemass aus und verwenden Brigg'sche Logarithmen, so wird:

$$\varepsilon = \frac{RT}{n} \ln \frac{P}{p} = \frac{0{,}0001983}{n} T \log^{10} \frac{P}{p} \text{ Volt.}$$

Der osmotische Druck ist in verdünnter Lösung der Ionenkonzentration proportional, wir können daher für das Verhältnis der Drucke auch das Verhältnis der Konzentrationen einführen und erhalten dann:

$$\varepsilon = \frac{0{,}0001983}{n} T \log^{10} \frac{C}{c} \text{ Volt,} \quad \ldots\ldots \quad (10)$$

worin $C$ diejenige Ionenkonzentration darstellt, welche der Lösungstension das Gleichgewicht hält. Die Konzentration $C$ wollen wir künftig ebenfalls kurz mit Lösungstension bezeichnen. Gleichung (10) wurde 1889 von Nernst entwickelt, sie bildet im Verein mit den obigen thermodynamischen Beziehungen von H. v. Helmholtz das Fundament der modernen Elektrochemie und hat seither zahlreiche Anwendungen und Bestätigungen erfahren. In folgenden Zeilen werden wir die Fruchtbarkeit derselben in ihrer Anwendung auf den Bleiaccumulator kennen lernen.

Die Ionentheorie zuerst auf den Accumulator angewandt zu haben ist das Verdienst von Le Blanc, welcher in seinem Lehrbuch der Elektrochemie vom Standpunkte dieser Theorie aus zuerst eine Erklärung der Stromerzeugung im Bleiaccumulator gegeben hat. 1 Jahr später ist von Liebenow eine davon abweichende Theorie der Stromerzeugung entwickelt worden. Da jedoch gegenwärtig kein Grund vorliegt, einer Theorie den Vorzug vor der anderen zu geben, wir vielmehr dieselben als vollkommen gleichwertig betrachten müssen, so sind in Folgendem beide Anschauungen wiedergegeben. Den einzigen Vorteil, den die Liebenow'sche Theorie vor der älteren Le Blanc'schen voraus hat, ist ihre Einfachheit und der Umstand, dass sie sich leichter in exakte Formeln fassen lässt.

---

eine Arbeit von $dA = v dp$ geleistet, wenn $v$ das Volumen bedeutet. Nun ist nach dem Gasgesetz, welches nach van t'Hoff auch auf den osmotischen Druck in verdünnter Lösung anwendbar ist, $v = \frac{RT}{p}$ ($R$ Gaskonstante, $T$ absolute Temperatur). Es wird mithin $dA = RT \frac{dp}{p}$. Bei dem Übergang von dem Druck $P$ auf den kleineren $p$ findet mithin eine Arbeitsleistung statt von:

$$A = RT \int_p^P \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{P}{p}.$$

## Theorie von Le Blanc.

Zur Erklärung der Entstehung der elektromotorischen Kraft im Accumulator nimmt Le Blanc an, dass auch dem Bleisuperoxyd, wie jedem anderen Stoffe, eine gewisse, endliche Löslichkeit in Wasser zukommt. Dieses in Lösung befindliche Superoxyd reagiert alsdann mit dem Wasser unter Bildung von vierwertigen Bleiionen und Hydroxylionen, entsprechend der Gleichung:

$$Pb\,O_2 + 2\,H_2O = \overset{++++}{Pb} + 4\overset{-}{OH}.$$

Bei der Entladung geben alsdann die vierwertigen Bleiionen zwei elektrische Ladungen an die Elektrode ab und treten mit einem $\overset{--}{SO_4}$-Ion der Schwefelsäure zu festem Sulfat zusammen. An der Bleischwamm-Elektrode werden gleichzeitig die zwei Ladungen, welche an der positiven Elektrode dem Elektrolyten entzogen werden, demselben in Gestalt von einem $\overset{++}{Pb}$-Ion wieder zugeführt, welches letztere sich mit einem $\overset{--}{SO_4}$-Ion gleichfalls zu festem Sulfat vereinigt. Die frei werdenden $\overset{+}{H}$-Ionen der Säure bilden mit den $\overset{-}{OH}$-Ionen Wasser. Im Sinne der Le Blanc'schen Theorie lässt sich also der Entladungsvorgang darstellen durch die reversibelen Gleichungen:

$$Pb\,O_2 + 2\,H_2O = \overset{++++}{Pb} + 4\,\overset{-}{OH}$$

$$\overset{++++}{Pb} + Pb + 2\,\overset{--}{SO_4} = 2\,Pb\,SO_4$$

$$4\,\overset{-}{OH} + 4\,\overset{+}{H} = 4\,H_2O.$$

Ist alles Superoxyd und Blei verbraucht, so befindet sich an beiden Polen Bleisulfat.

Bei der Ladung der Zelle werden umgekehrt am positiven Pol die aus dem Sulfat stammenden zweiwertigen Bleiionen durch Aufnahme von Elektrizität in $\overset{++++}{Pb}$-Ionen verwandelt, welche alsdann mit dem Wasser reagieren und Superoxyd bilden, sobald ihre Konzentration den der Löslichkeit des Superoxydes entsprechenden Betrag erreicht hat. An der negativen Elektrode gehen die $\overset{++}{Pb}$-Ionen durch Abgabe ihrer Ladungen in den metallischen Zustand über. Der Ladungsvorgang lässt sich mithin durch die Gleichungen veranschaulichen:

$$2\,Pb\,SO_{4\,\text{fest}} = 2\,\overset{++}{Pb} + 2\,\overset{--}{SO_4},$$

$$2\overset{++}{Pb} = \overset{++++}{Pb} + Pb,$$

$$\overset{++++}{Pb} + 4\overset{-}{OH} = PbO_2 + 2H_2O,$$

$$4\overset{+}{H} + 2\overset{--}{SO_4} = 2H_2SO_4.$$

Der Vorgang bei der Ladung ist also gerade der umgekehrte wie bei der Entladung. Die Le Blanc'sche Theorie stellt mithin den Accumulator als ein vollkommen reversibeles Element dar; es ist dies der wesentliche Unterschied zwischen der Le Blanc'schen Theorie und der oben gegebenen Auffassung von Elbs. In rein chemischer Beziehung ist natürlich diese ionentheoretische Erklärung der Vorgänge im Bleiaccumulator, sowie auch die folgende von Liebenow vollkommen identisch mit unserer Fundamentalgleichung (1).

Die Existenz des vierwertigen Bleies in saurer Lösung ist mehrfach erwiesen. Bereits 1893 hat H. Friedrich gefunden, dass sich das Chlorid des vierwertigen Bleies ($PbCl_4$) bildet (also auch vierwertige Bleiionen), wenn man Bleisuperoxyd in konzentrierte Salzsäure einträgt. 1896 hat dann Elbs gezeigt, dass sich durch Elektrolyse von Bleidiacetat unter geeigneten Bedingungen Bleitetracetat zu bilden vermag. Bald darauf ist es Förster[1]) gelungen, das Bleitetrachlorid und sein Ammoniumdoppelsalz elektrolytisch aus Bleichlorid darzustellen. Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass sich auch bei der Elektrolyse von Bleisulfatlösungen vierwertige Bleiionen zu bilden vermögen und dass Bleisuperoxyd in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure solche Ionen abzuspalten vermag.

## Theorie von Liebenow.

Eine bezüglich des Vorganges an der Superoxydelektrode von der obigen verschiedene Theorie hat 1896 Liebenow[2]) entwickelt. Liebenow geht von der Annahme aus, dass in einer Bleisulfatlösung ausser $\overset{++}{Pb}$- und $\overset{--}{SO_4}$-Ionen auch zweifach negativ geladene $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen vorhanden sein müssen, indem die $\overset{++}{Pb}$-Ionen sich mit den $\overset{--}{O}$-Ionen des Wassers zu einem gewissen Bruchteil zu $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen vereinigen werden. Die Superoxydelektrode ist als eine bezüglich der $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen reversibele Elektrode zu betrachten, gerade so wie z. B. Zink in Zinksulfat eine bezüglich der Zinkionen reversibele Elektrode darstellt. Bei der Entladung spielt sich dann folgender Vorgang ab. An der positiven Elektrode tritt Bleisuperoxyd in Gestalt von $\overline{PbO_2}$-Ionen in die Lösung.

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 525. 1897.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 420 u. 653. 1896.

Da diese jedoch an $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen gesättigt ist, so reagieren dieselben mit den $\overset{+}{H}$-Ionen der Säure unter Bildung von $\overset{++}{Pb}$-Ionen und Wasser nach der Gleichung:

$$\overset{--}{PbO_2} + 4\overset{+}{H} = \overset{++}{Pb} + 2H_2O.$$

Die Bleiionen vereinigen sich hierauf mit dem $SO_4$-Ion der Säure zu festem Sulfat:

$$\overset{++}{Pb} + \overset{--}{SO_4} = PbSO_{4\,\text{fest.}}$$

Der Vorgang an der negativen Elektrode ist der gleiche wie bei der Le Blanc'schen Theorie und besteht in dem Übergang von Blei in den Ionenzustand.

Bei der Ladung werden umgekehrt am negativen Pol die $\overset{++}{Pb}$-Ionen, am positiven Pol die $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen aus der Lösung gefällt. In dem Masse, wie die Ionen verbraucht werden, liefert das an den Elektroden angehäufte Sulfat neue Mengen nach, und zwar $\overset{++}{Pb}$-Ionen durch direkte Dissociierung des Sulfates und $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen durch hydrolytische Spaltung:

$$\overset{++}{Pb} + 2H_2O = \overset{--}{PbO_2} + 4\overset{+}{H}$$

oder einfacher geschrieben:

$$\overset{++}{Pb} + 2\overset{--}{O} = \overset{--}{PbO_2}.$$

Um dieser Theorie eine sichere Stütze zu verleihen, ist es erforderlich, die Existenz von $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen zu erweisen. Dieser Nachweis ist auch von Liebenow und Strasser[1]) erbracht worden. Sie elektrolysierten zu diesem Zwecke Natronlauge, die mit Bleihydroxyd gesättigt war und beobachteten, dass der Bleigehalt in der Anodenflüssigkeit nach der Elektrolyse stark zugenommen hatte, das Blei musste daher als Anion dem positiven Strom entgegengewandert sein, d. h. das Natriumplumbit wird dissociiert sein nach der Gleichung:

$$Na_2PbO_2 = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{PbO_2},$$

womit die Existenz von $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen erwiesen ist. Dieser Beweis ist allerdings nur für alkalische Lösung und nicht für verdünnte Schwefelsäure erbracht. Es ist daher von gegnerischer Seite mehrfach bestritten worden, dass $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen in saurer Lösung existenzfähig seien.

Nun besteht jedoch im Sinne der modernen Lösungstheorie zwischen einer sauren und alkalischen Flüssigkeit gar kein qualitativer, sondern nur ein quantitativer Unterschied, indem sich eine saure Lösung von einer alkalischen nur dadurch unterscheidet, dass sie mehr $\overset{+}{H}$-Ionen und

1) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 653. 1896.

weniger $\overset{-}{\mathrm{O}}\mathrm{H}$-Ionen als letztere enthält. Es müssen daher alle Ionen, welche in einer alkalischen Lösung auftreten, bis zu einer gewissen (wenn auch häufig sehr kleinen) Konzentration ebenfalls in saurer Lösung existenzfähig sein. Man muss folglich auch in verdünnter Schwefelsäure, welche Bleisalze enthält, das Vorhandensein von $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen zugeben; es ist sogar leicht möglich, die Konzentration an $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen in bleisulfathaltiger Schwefelsäure direkt zu berechnen. Hierzu ist es nur erforderlich, die Konzentration der Superoxydionen in verdünnter Natronlauge d. h. die Löslichkeit des Bleihydroxydes in Natronlauge zu kennen.

Zwei Bestimmungen, welche ich zu diesem Zweck ausführte, ergaben für 0,066 norm. Lauge bei 24° C. im Mittel einen Gehalt von 0,00305 g-Mol. $\mathrm{Na_2PbO_2}$ im Liter. Da eine derartige Berechnung der Ionenkonzentration doch nur der Grössenordnung nach ausführbar ist, wollen wir das Natriumplumbit als vollkommen gespalten annehmen. Die Konzentration der $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen beträgt daher höchstens 0,003 g-Mol. pro Liter. Die zugehörige Konzentration der Lauge (Hydroxylionen) ergiebt sich nach Abzug der zur Plumbitbildung verbrauchten Menge zu 0,054 g-Mol. pro Liter.

Nun können wir uns, wie erwähnt, die Superoxydionen entstanden denken durch Reaktion von Bleiionen mit den Sauerstoffionen des Wassers:

$$\overset{++}{\mathrm{Pb}} + 2\overset{--}{\mathrm{O}} = \overset{--}{\mathrm{PbO_2}}.$$

Die $\overset{--}{\mathrm{O}}$-Ionen bilden sich aus dem Wasser nach der Gleichung:

$$\mathrm{H_2O} = 2\overset{+}{\mathrm{H}} + \overset{--}{\mathrm{O}}.$$

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung auf die beiden letzten Reaktionen angewandt ergiebt, wenn wir die Ionenkonzentrationen durch die eingeklammerten chemischen Symbole bezeichnen:

$$\left[\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}\right] = \mathrm{konst.}\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]\cdot\left[\overset{--}{\mathrm{O}}\right]^2$$

$$\left[\overset{--}{\mathrm{O}}\right] = \frac{\mathrm{konst.}}{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]^2},$$

woraus folgt:

$$\left[\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}\right] = \mathrm{konst.}\frac{\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]}{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]^4} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (11)$$

Die $\overset{--}{\mathrm{PbO_2}}$-Ionen-Konzentration ist also proportional der ersten Potenz der Bleiionenkonzentration und umgekehrt proportional der vierten Potenz der Konzentration an Wasserstoffionen (Säuretiter).

Nun berechnet sich die $\overset{+}{H}$-Ionen-Konzentration in obiger Lauge aus der von Kohlrausch und Heydweiller ermittelten Konstanten der ersten Dissociationsstufe des Wassers von:

$$\left[\overset{+}{H}\right]\cdot\left[\overset{-}{OH}\right] = 1,1\cdot 10^{-14}\ (24^{0}\,C.)$$

zu $2,2\cdot 10^{-13}$, wenn wir für $[\overset{-}{OH}]$ den Wert für 90 proz. Dissociation der Lauge von 0,05 einsetzen. Die Löslichkeit des Bleihydroxydes beträgt in reinem Wasser nach den Leitfähigkeitsmessungen von Kohlrausch und Rose[1]) $4\cdot 10^{-4}$ g-Mol. pro Liter. Es ist daher angenähert:

$$\left[\overset{++}{Pb}\right]\cdot\left[\overset{--}{OH}\right]^{2} = (4\cdot 10^{-4})^{3} = \text{ca. } 0,64\cdot 10^{-10}$$

und für 0,05 normale Lauge:

$$\left[\overset{++}{Pb}\right] = \frac{0,6\cdot 10^{-10}}{[\overset{-}{OH}]^{2}} = \text{ca. } 2\cdot 10^{-8}.$$

Aus den angegebenen Werten für $\left[\overset{++}{Pb}\right]$, $\left[\overset{+}{H}\right]$ und $\left[\overset{----}{PbO_2}\right]$ berechnet sich der Proportionalitätsfaktor zu $0,3\cdot 10^{-45}$, so dass wir zur Berechnung der Konzentration an Superoxydionen die Gleichung erhalten:

$$\left[\overset{----}{PbO_2}\right] = 0,3\cdot 10^{-45}\frac{\left[\overset{++}{Pb}\right]}{\left[\overset{+}{H}\right]^{4}} \quad \dots\dots\dots \quad (12)$$

Es besitzt also in einer Lösung, welche an Bleisalz und Säure normal ist, die Konzentration der Superoxydionen den ausserordentlich geringen Betrag von $10^{-45}$ g-Mol. pro Liter. In schwefelsaurer Lösung ist sie infolge der geringen Löslichkeit des Bleisulfates noch beträchtlich kleiner. Für 0,1 molekulare Säure haben wir z. B. zu setzen $\left[\overset{+}{H}\right] = 0,2$.

Die Löslichkeit des Bleisulfates in Wasser beträgt nach Fresenius,[2]) sowie nach Kohlrausch und Rose,[1]) $1,4\cdot 10^{-4}$ g-Mol. pro Liter. Bei Annahme vollkommener Dissociation ergiebt daher das Massenwirkungsgesetz:

$$\left[\overset{++}{Pb}\right]\cdot\left[\overset{--}{SO_4}\right] = (1,4\cdot 10^{-4})^{2} = 2\cdot 10^{-8}.$$

In obiger Schwefelsäure ist $[\overset{--}{SO_4}] = \text{ca. } 0,1$ und daher:

$$\left[\overset{++}{Pb}\right] = \text{ca. } 2\cdot 10^{-7}.$$

Formel (12) ergiebt alsdann:

$$\left[Pb\overset{-}{O_2}\right] = \text{ca. } 4\cdot 10^{-50} \text{ g-Mol. pro Liter.}$$

---

1) Wied. Ann. 50, p. 135. 1893.

2) Lieb. Ann. 59, p. 125.

Diese geringe Konzentration ist jedoch, worauf Nernst[1]) hingewiesen hat, durchaus kein Grund, dass dieselbe nicht elektromotorisch wirksam sein sollte; scheidet sich doch aus Kalium-Silbercyanid-Lösung das Silberion selbst bei grossen Stromdichten quantitativ ab, obgleich nur sehr wenig Silberionen in einer solchen Lösung vorhanden sind. Zwar würden die in unmittelbarer Nähe der Elektrode vorhandenen Ionen sehr bald erschöpft sein, wenn nicht aus dem an den Elektroden angehäuften Sulfat nach der Fällung sich sofort neue $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen bilden würden.

Übrigens ist auch die Konzentration der von Le Blanc seiner Theorie zu Grunde gelegten $\overset{++++}{Pb}$-Ionen äusserst gering, was daraus hervorgeht, dass verdünnte Schwefelsäure, welche mit Bleisuperoxyd in Berührung war, also an $\overset{++++}{Pb}$-Ionen gesättigt ist, dadurch keine nachweisbare Oxydationsfähigkeit angenommen hat, was der Fall sein müsste, wenn merkliche Mengen $\overset{++++}{Pb}$-Ionen in Lösung gegangen wären.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die Fähigkeit des Bleisuperoxydes, gut metallisch zu leiten, sehr dafür spricht, dass dasselbe direkt als Ion in einen Elektrolyten einzutreten vermag.

Wir wollen nun im Sinne der Liebenow'schen Theorie die oben entwickelte Nernst'sche Formel in Anwendung bringen. Bezeichnen wir die Lösungstension der Superoxydelektrode für $\overline{Pb}\overline{O}_2$-Ionen mit $C_o$, diejenige der Bleischwammelektrode für $\overset{++}{Pb}$-Ionen mit $C_p$ und die Ionenkonzentrationen in der Säure durch die eingeklammerten chemischen Symbole, so ist die Potentialdifferenz der Superoxydelektrode gegen die Säure gegeben durch:

$$\varepsilon_o = -\frac{RT}{2} \ln \frac{C_o}{[\overline{Pb}\overline{O}_2]} \text{ [2])}$$

und diejenige der Bleielektrode:

$$\varepsilon_p = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{[\overset{++}{Pb}]}.$$

Die gesamte elektromotorische Kraft des Accumulators ergiebt sich dann durch die Differenz der Einzelpotentiale zu:

$$E = \varepsilon_p - \varepsilon_o = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{[\overset{++}{Pb}]} \cdot \frac{C_o}{[\overline{Pb}\overline{O}_2]} \quad \ldots \ldots (13)$$

1) Zeitschr. f. Elektrochem. VI, p. 46. 1899.

2) Da die Superoxydelektrode negativ geladene Ionen in die Lösung entsendet, ist dieser Potentialsprung negativ in Rechnung zu setzen.

oder für Zimmertemperatur ($T = 273 + 18$) und Brigg'sche Logarithmen:

$$E = 0{,}0288 \log^{10} \frac{C_o \cdot C_p}{\left[\overset{--}{PbO_2}\right]\left[\overset{++}{Pb}\right]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (14)$$

Die Lösungstensionen $C_o$ und $C_p$ sind für gegebene Temperatur konstante Grössen. Es lässt sich daher aus dieser Gleichung unmittelbar das Resultat entnehmen, dass die elektromotorische Kraft $E$ mit der Konzentration der $\overset{--}{PbO_2}$- und $\overset{++}{Pb}$-Ionen abnehmen muss. In alkalischer Lösung, wo, wie wir oben sahen, viele $PbO_2$-Ionen vorhanden sind, muss hier nach $E$ erheblich kleiner sein als in Schwefelsäure, desgleichen in Lösungen leicht löslicher Bleisalze, welche viele $\overset{++}{Pb}$-Ionen enthalten. Thatsächlich beträgt auch die elektromotorische Kraft des Accumulators in Natronlauge, welche mit Bleihydroxyd gesättigt ist, nur ca. 0,8 Volt, gleichfalls ist sie auch in saurer Bleinitratlösung erheblich geringer als in Schwefelsäure. Vermindern wir umgekehrt die $\overset{++}{Pb}$-Ionen-Konzentration und damit nach Gleichung (11) auch die Konzentration der $\overset{--}{PbO_2}$-Ionen, so muss die elektromotorische Kraft ansteigen. Dieser Fall liesse sich vielleicht durch Ausfällen des Sulfates mittels Schwefelwasserstoff realisieren. Eine quantitative Anwendung der osmotischen Theorie werden wir im folgenden Kapitel kennen lernen.

---

IV.

# Änderung der elektromotorischen Kraft mit der Säurekonzentration.

## a) Allgemein gültige Beziehungen.

Bereits Planté hatte beobachtet, dass die elektromotorische Kraft seines Sekundärelementes mit der Konzentration der Schwefelsäure ein wenig ansteigt. Genauere, auf ein grösseres Konzentrationsgebiet ausgedehnte Messungen sind jedoch erst von Heim[1]) ausgeführt.

Eine Tudor-Zelle wurde nach und nach, und zwar jedesmal um etwa 5 Proz. fortschreitend, mit Säure von immer höherer Konzentration gefüllt. Die Zelle wurde mehrere Male geladen und entladen, und hierauf 15

1) Elektrotechn. Zeitschr. X, H. 4. 1889.

bis 18 Stunden nach der letzten Ladung, nach welcher Zeit die Überspannung verschwunden war, die elektromotorische Kraft (bei ca. 15° C.) und zugleich die Säuredichte gemessen. Die Resultate sind in Fig. 3 wiedergegeben. Die elektromotorische Kraft steigt fast genau proportional dem Säuregehalt an.

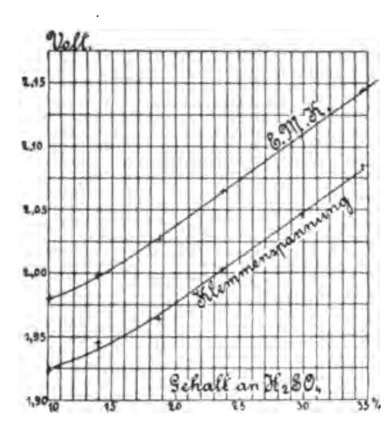


Fig. 3.

Eine weitere eingehende Untersuchung über den Einfluss der Säuredichte auf die elektromotorische Kraft verdankt man F. Streintz.[1]) Zur Messung wurden wie von seiten Heim's Tudor-Accumulatoren verwandt. In Tabelle 3 sind die Resultate dieser Untersuchung wiedergegeben und zwar bedeutet $z$ den Säuregehalt in Grammen pro Liter, und $E_z$ die elektromotorische Kraft. Die Werte von $E$ sind gleichfalls eine lineare Funktion des Säuregehaltes, wie die Übereinstimmung mit den nach der Formel:

$$E_z = 1,850 + 0,00057 \cdot z \; , \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \qquad (15)$$

berechneten Werten beweist.

Tabelle 3.

| $z$ | $E_z$ gemessen | $E_z$ berechnet |
|---|---|---|
| 86,3 | 1,900 | 1,899 |
| 166,1 | 1,950 | 1,945 |
| 236,7 | 1,987 | 1,985 |
| 296,9 | 2,021 | 2,019 |
| 366,3 | 2,055 | 2,059 |
| 425,2 | 2,087 | 2,092 |
| 470,0 | 2,116 | 2,118 |
| 516,3 | 2,149 | 2,144 |
| 570,4 | 2,173 | 2,175 |
| 611,6 | 2,195 | 2,199 |
| 640,9 | 2,217 | 2,215 |
| 684,2 | 2,235 | 2,240 |

Auch Gladstone und Hibbert[2]) haben Messungen der elektromotorischen Kraft bei verschiedenen Säurekonzentrationen ausgeführt und erhielten folgende Werte:

1) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 13, p. 436. 1892.

Tabelle 4.

| Dichte | % $H_2SO_4$ | Elektromotorische Kraft |
|---|---|---|
| 1,045 | 6,5 | 1,887 |
| 1,065 | 9,5 | 1,898 |
| 1,080 | 11,5 | 1,915 |
| 1,115 | 16,2 | 1,943 |
| 1,157 | 21,7 | 1,978 |
| 1,217 | 29,2 | 2,048 |
| 1,254 | 33,7 | 2,088 |
| 1,335 | 43,0 | 2,170 |

Die erwähnten Messungen von Heim, Streintz, Gladstone und Hibbert stimmen bezüglich ihres relativen Verlaufes gut miteinander überein, die absoluten Werte weichen jedoch merklich voneinander ab, was teilweise in der Verschiedenheit der Beobachtungstemperatur, grösstenteils jedoch nur durch Aichungsfehler der verwandten Messinstrumente oder durch Verunreinigung der Säure erklärt werden kann.

Mit einer aus chemisch reinen Stoffen angefertigten Zelle habe ich durch Vergleich mit einem Weston-Normalelement folgende Werte erhalten. Die elektromotorische Kraft des Westonelementes wurde hierbei zu 1,0220 Volt (15 ° C.) angenommen:

Tabelle 5.

| Dichte | % $H_2SO_4$ | Elektromotorische Kraft (15 ° C.) |
|---|---|---|
| 1,050 | 7,37 | 1,906 |
| 1,150 | 20,91 | 2,010 |
| 1,200 | 27,32 | 2,051 |
| 1,300 | 39,19 | 2,142 |
| 1,400 | 50,11 | 2,233 |

Die Kräfte sind ein wenig grösser als die nach der Streintz'schen Formel (15) berechneten, doch betragen die Abweichungen meist weniger als 1 Prozent.

Wir wollen jetzt versuchen uns theoretisch über die Ursache der Zunahme der elektromotorischen Kraft mit der Säuredichte Rechenschaft zu geben und zwar wollen wir dies zunächst an Hand eines einfachen thermodynamischen Kreisprozesses ausführen.[1] Zu diesem Zweck wollen wir uns zwei Accumulatoren, welche mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration gefüllt sind, mit ihren elektromotorischen

1) Zeitschr. f. Elektrochem. IV, H. 15. 1897/98, und Wied. Ann. 65, p. 894. 1898.

Kräften gegeneinander geschaltet (die gleichnamigen Pole verbunden) denken, und zwar möge Accumulator I mit konzentrierterer Säure gefüllt sein als Accumulator II. Da nun die elektromotorische Kraft von I höher ist als von II, so können wir diesem System elektrische Energie entnehmen, wobei Accumulator I entladen und Accumulator II geladen wird. Der Verbrauch der festen Stoffe, $PbO_2$, Pb und $PbSO_4$ in dem einen Accumulator wird mithin durch die Bildung einer gleichen Menge derselben Stoffe in dem anderen Accumulator vollkommen gedeckt und es bleibt als stromliefernder Prozess gleichsam nur die Überführung von $H_2SO_4$ von der konzentrierteren Lösung in I in die verdünntere in II und von $H_2O$ von II nach I. Bei einer Entnahme von 96540 Coulomb, welche der Zersetzung von 1 g-Aeq. entspricht, beträgt die Änderung an freier Energie:

$$A = \Delta E \; 96540 \text{ Voltcoulomb},$$

wenn wir mit $\Delta E$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte von I und II bezeichnen.

Die Berechnung von $A$ können wir noch auf zwei anderen, voneinander unabhängigen Wegen durchführen, einmal durch Benutzung der Wärmetönung, welche den Schwefelsäure- und Wassertransport begleitet, und des Temperaturkoeffizienten von $\Delta E$ und zweitens auf dem Wege der isothermen Destillation, indem wir die Rechnungen, welche H. v. Helmholtz für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Kalomelelementes von der Konzentration seiner Lösungen entwickelt hat, auf den Accumulator in Anwendung bringen. Bei der Wichtigkeit, welche diese Berechnungen für die Accumulatortheorie besitzen, wird es sich empfehlen, beide Wege zu verfolgen.

Die Verdünnungswärme der Schwefelsäure ist von J. Thomsen[1]) gemessen worden; aus der von ihm gegebenen empirischen Formel folgt, dass die Wärmeentwicklung beim Vermischen von $a$ g-Mol. $H_2SO_4$ mit $b$ g-Mol. $H_2O$ gegeben ist durch

$$W = \frac{a \cdot b}{b + 1{,}798\,a}\; 17860 \text{ cal.}$$

Die einen Schwefelsäuretransport von Accumulator I nach II begleitende Wärmeentwicklung ist offenbar gegeben durch die Differenz der Beimischungswärme von Schwefelsäure zu Lösung in I und derjenigen zu Lösung in II und die einer Wasserüberführung entsprechende Wärmetönung durch die Differenz der Beimischungswärme von Wasser zu Lösung in I und Lösung in II.

Die Beimischungswärme von 1 $H_2SO_4$ bez. 1 $H_2O$ zu einer grossen Menge einer Schwefelsäurelösung von $a$ g-Mol. $H_2SO_4$ und $b$ g-Mol.

1) Thermochem. Untersuchungen III, p. 54.

$H_2O$ ist gegeben durch die partiellen Differentialquotienten von $W$ nach $a$ bez. nach $b$. Bezeichnen wir erstere mit $Q$, letztere mit $Q'$, so ist:

$$Q' = \frac{\partial W}{\partial a} = \frac{17860\, b^2}{(b + 1{,}798\, a)^2} \text{ cal.} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (16)$$

$$Q = \frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\, a^2}{(b + 1{,}798\, a)^2}\, 17860 \text{ cal.} \quad \ldots \ldots \quad (17)$$

Die dem stromliefernden Prozess in unserem System von zwei gegeneinander geschalteten Accumulatoren entsprechende Änderung der Gesamtenergie (Wärmetönung) $U$ ist also:

$$U = Q_{II} - Q_I + Q'_I - Q'_{II},$$

wenn wir durch die Indices I und II die Werte für die beiden Accumulatoren bezeichnen.

Nun besteht nach dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in Helmholtz'scher Form zwischen der Änderung der freien Energie $A$, ihrem Temperaturkoeffizienten $\partial A / \partial T$ und der Wärmetönung $U$ eines Prozesses bekanntlich die Beziehung (Seite 14)

$$A = U + T \frac{\partial A}{\partial T}.$$

Beachtet man, dass:

$$A = 96540\, \Delta E \text{ Voltcoulomb}$$

und 1 Voltcoulomb äquivalent 0,239 g-cal. ist, so wird

$$\Delta E = \frac{U}{23073} + T \frac{\partial \Delta E}{\partial T} \text{ Volt} \quad \ldots \ldots \quad (18)$$

Da der Temperaturkoeffizient des Accumulators mit seiner Abhängigkeit von der Säurekonzentration gemessen ist, so haben wir alle Daten zur Berechnung von $\Delta E$.

Wie erwähnt, können wir die Berechnung von $\Delta E$ noch auf einem zweiten, von obigem unabhängigen Wege durchführen. Die Arbeit, welche die Überführung von 1 $H_2SO_4$ von I nach II zu leisten vermag, ist gegeben durch die Differenz der Beimischungsarbeit von 1 $H_2SO_4$ zu II und derjenigen zu I. Zur Berechnung der Beimischungsarbeit denken wir uns die Beimischung in der Art ausgeführt, dass wir zunächst zu 1 g-Mol. $H_2SO_4$ aus dem Accumulator soviel Wasser isotherm hinüber destillieren, dass die Schwefelsäure auf gleiche Konzentration mit der Accumulatorsäure gebracht ist; die so verdünnte Säure können wir dann ohne Arbeitsaufwand oder Arbeitsgewinn dem Accumulator beimengen. Sind in der Accumulatorsäure auf 1 g-Mol. Schwefelsäure $n = b/a$ g-Mol. Wasser enthalten, so haben wir $n$ g-Mol. Wasser zu destillieren. Bezeichnen wir die konstante Wasserdampfspannung der Accumulatorsäure mit $p_1$ bez. $p_2$, den variablen Druck über dem g-Mol. Säure mit $p$, so ist die Destillationsarbeit pro 1 g-Mol. Wasser (vergl. Anmerkung auf Seite 19)

$$R\,T\,ln\frac{p_1}{p} \text{ bez. } R\,T\,ln\frac{p_2}{p},$$

worin $R$ die auf 1 g-Mol. bezogene Gaskonstante bedeutet. Bei Destillation von $n_1$- bez. $n_2$-g-Mol. Wasser gewinnen wir daher eine Arbeit von

$$A_{\rm I} = R\,T\int_0^{n_1} ln\frac{p_1}{p}\,dn \text{ bez. } A_{\rm II} = R\,T\int_0^{n_2} ln\frac{p_2}{p}\,dn.$$

Die mit der Überführung von 1 g-Mol. $H_2SO_4$ von I nach II verbundene Arbeitsleistung ist daher

$$A_{\rm II} - A_{\rm I} = R\,T\int_0^{n_2} ln\frac{p_2}{p}\,dn - R\,T\int_0^{n_1} ln\frac{p_1}{p}\,dn.$$

$$= R\,T\left(n_2\, ln p_2 - n_1\, ln p_1 - \int_{n_1}^{n_2} ln p\, dn\right) \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

Die Wasserüberführung von Accumulator II nach Accumulator I vermag eine Arbeit zu leisten, welche gleich der Destillationsarbeit von 1 g-Mol. Wasser von II nach I, also gleich

$$R\,T\,ln\frac{p_2}{p_1}$$

ist. Drücken wir die Gaskonstante $R$ in elektrischem Energiemass aus, setzen wir also

$$\frac{R}{96\,540 \text{ Coulomb}} = 0{,}860 \cdot 10^{-4} \text{ Volt},$$

so haben wir zur Berechnung von $\varDelta E$ die Gleichung

$$\varDelta E = 0{,}860 \cdot 10^{-4}\, T\left(n_2\, ln\, p_2 + ln\frac{p_2}{p_1} - n_1\, ln\, p_1 - \int_{n_1}^{n_2} ln\, p\, dn\right)$$

oder bei Verwendung Brigg'scher Logarithmen

$$\varDelta E = 1{,}983 \cdot 10^{-4}\, T\left(n_2 \log p_2 + \log\frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn\right). \quad (20)$$

Da wir nun dank der Bemühungen von Dieterici[1] in dem Besitze äusserst exakter Dampfspannungsmessungen von Schwefelsäurelösungen sind, so haben wir auch in diesem Falle alle Daten zur Berechnung von $\varDelta E$.

---

1) Dieterici, Wied. Ann. 50, p. 61. 1893.

Um die beiden für $\Delta E$ gewonnenen Formeln an der Erfahrung zu prüfen, habe ich eine aus reinem Bleioxyd hergestellte Zelle in schmelzendes Eis gesetzt, mit verschiedenen Schwefelsäurelösungen gefüllt und sodann die zugehörigen elektromotorischen Kräfte gemessen. Die Resultate enthält folgende Tab. 6. Die Werte der Wasserdampfspannungen $p$ sind den ebenfalls bei 0 ° C. ausgeführten Messungen von Dieterici entnommen.

Die berechneten Werte der elektromotorischen Kraft wurden dadurch erhalten, dass mittels der Formeln (18) und (20) die Differenzen von $E$ gegen den Wert von III (2,103 Volt) berechnet und dann zu diesem hinzugefügt wurden.

Um die Formeln (18) und (20) auch an einem technischen Accumulator zu prüfen, habe ich den an Tudor-Accumulatoren vorgenommenen Messungen von Heim und Streintz, soweit es die Angaben über Temperatur, Temperaturkoeffizient u. s. w. erlaubten, die gleichen Differenzen entnommen und die mittels dieser erhaltenen Werte von $E$ in die Tabelle eingefügt.

Tabelle 6.

| Nr. | Säuredichte 15 ° C. | % $H_2SO_4$ | $n$ | Dampfdruck $p$ mm Hg | $\frac{\partial E}{\partial T}$ Millivolt | Elektromotorische Kraft $E$ (0 °C.) Volt | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | berechnet | | gemessen | | |
| | | | | | | aus $U$ | aus $p$ | Verfasser | Streintz | Heim |
| I | 1,553 | 64,5 | 3 | 0,431 | +0,04 | 2,39 | 2,383 | 2,355 | — | — |
| II | 1,420 | 52,15 | 5 | 1,297 | +0,06 | 2,25 | 2,257 | 2,253 | 2,268 | — |
| III | 1,266 | 35,26 | 10 | 2,975 | +0,11 | (2,10) | (2,103) | 2,103 | (2,103) | (2,103) |
| IV | 1,154 | 21,40 | 20 | 4,027 | +0,32 | 2,06 | 2,000 | 2,008 | 1,992 | 2,002 |
| V | 1,035 | 5,16 | 100 | 4,540 | −0,07 | 1,85 | 1,892 | 1,887 | 1,891 | — |

Wie die Zahlen beweisen, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung vorzüglich.

Die aus $U$ berechneten Werte sind (besonders bei den verdünnteren Lösungen IV und V) ungenauer, da sie aus einer, sich nur unvollkommen der Wirklichkeit anschmiegenden Formel abgeleitet sind. Der Wert des Gliedes $T(\partial \Delta E / \partial T)$ in Formel (18) ist den Messungen der Temperaturkoeffizienten von Streintz[1]) entnommen, was mit genügender Genauigkeit geschehen konnte, da der Wert dieses Gliedes in Maximo nur 0,05 Volt betrug. Der geringe Temperaturkoeffizient unseres Systems steht übrigens in bester Übereinstimmung mit der von Nernst[2]) bewiesenen Thatsache,

1) Streintz, Wied. Ann. 46, p. 454. 1892.
2) Nernst, Wied. Ann. 53, p. 57. 1894.

dass die Änderung der freien Energie beim Vermischen von Schwefelsäurelösungen nahe mit der Änderung der Gesamtenergie (Wärmetönung) dieses Prozesses zusammenfällt. Die in Tab. 6 angegebenen Messungen von Heim und Streintz zeigen, dass die Formeln (18) und (20) auch für die in der Technik gebräuchlichen Formen des Accumulators Gültigkeit besitzen.

Die Thatsache, dass die obigen auf zwei von einander unabhängigen Wegen durchgeführten Rechnungen in so guter Übereinstimmung mit der Erfahrung stehen, beweist im Verein mit dem erwähnten Resultat der thermochemischen Untersuchung von Streintz und Tscheltzow wohl auf das bestimmteste, dass der stromliefernde Prozess im Accumulator nur der durch Gleichung (1) dargestellte und kein anderer sein kann, reversibel entstehende und vergehende Zwischenprodukte natürlich nicht ausgeschlossen.

Für die praktische Accumulatorenkonstruktion geben obige Rechnungen einen wichtigen Wink zur Erzielung einer höheren elektromotorischen Kraft. Ein jeder Zusatz zur Accumulatorsäure, welcher die Wasserdampfspannung derselben erniedrigt und nicht störend in den elektrolytischen Prozess eingreift, muss die elektromotorische Kraft erhöhen. Allerdings scheint es schwierig zu sein, einen indifferenten Stoff zu finden, welcher längere Zeit der oxydierenden Wirkung des $PbO_2$ und der reduzierenden des Bleischwammes Stand hält; auch darf der Zusatz die Leitfähigkeit nicht merklich beeinflussen, da sonst der Nutzeffekt, wie sich unten zeigen wird, erheblich fallen muss. Die Verwendung sehr konzentrierter Schwefelsäure ist wegen des direkten Angriffes auf den Bleischwamm ausgeschlossen. Durch Amalgamieren des Bleies kann man denselben allerdings erheblich vermindern und elektromotorische Kräfte von über 2,7 Volt erreichen, jedoch auch nur für kurze Zeit. Es sei noch erwähnt, dass gemäss obigen Rechnungen und Messungen der Bleiaccumulator einen äusserst bequemen Apparat darstellt zur Bestimmung der Änderung der freien Energie beim Vermischen von Schwefelsäurelösungen und dass daher die Tabellen über die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Säurekonzentration zugleich als Tabellen für die mit einer Konzentrationsänderung einer Schwefelsäurelösung verbundene Änderung der freien Energie zu betrachten sind.

### b) Für verdünnte Lösungen gültige Beziehungen.

Die obige Gleichung (20), welche die Beziehung zwischen der Dampfspannung der Säure und der elektromotorischen Kraft des Accumulators ausdrückt, ist für den praktischen Gebrauch sehr unhandlich und besitzt daher nur theoretisches Interesse; sie geht jedoch in eine sehr einfache Beziehung über, wenn man nicht alle Konzentrationen, sondern nur ver-

dünnte Schwefelsäurelösungen von etwa zweifach normaler Säure abwärts in Betracht zieht. Denken wir uns nämlich die beiden Accumulatoren mit Säuren gefüllt, welche sich in ihrer Konzentration nur um unendlich wenig unterscheiden; setzen wir also $n_2 = n_1 + \partial n$, $p_2 = p_1 + \partial p$, so geht obige Formel in die Gleichung über:

$$\frac{\partial E}{\partial n} = -RT(n+1)\frac{\partial \ln p}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

Führen wir in diese Gleichung an Stelle von $n$ den Normalgehalt $c$ (g-Mol pro Liter) ein, so erhalten wir für den Säurekoeffizienten des Accumulators, da in verdünnter Lösung $n = \frac{55{,}5}{c}$, die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = -55{,}5\, RT\left(\frac{1}{c} + 0{,}018\right)\frac{\partial \ln p}{\partial c}.$$

Nun ist $-\frac{\partial \ln p}{\partial c} = -\frac{\partial p}{p} \cdot \frac{1}{\partial c}$ die relative Dampfdruckerniedrigung bei Zusatz von 1 g-Mol $H_2SO_4$, und diese ist nach dem Raoult-van't Hoffschen Gesetz unabhängig von der Konzentration und besitzt für Elektrolyte, welche bei der Dissociation in $\nu$ Teile zerfallen den Wert $\frac{\nu}{N}$, wenn $N$ die Anzahl Gramm-Mol Wasser bedeuten, welche in einem Liter enthalten sind ($N = 55{,}55$). Es wird daher der Säurekoeffizient:

$$\frac{\partial E}{\partial c} = \nu RT\left(\frac{1}{c} + 0{,}018\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Die Integration dieser Gleichung von $c_1$ bis $c_2$ liefert schliesslich nach Einsetzung des Wertes von $R$ und Verwendung Brigg'scher Logarithmen:

$$E_2 - E_1 = 0{,}1983 \cdot 10^{-3}\, \nu T\left(\log^{10} \frac{c_2}{c_1} + 0{,}008\, [c_2 - c_1]\right) \quad . \quad . \quad (23)$$

Da Schwefelsäure bei der Dissociation in drei Teile zerfällt, so würde hier $\nu = 3$ zu setzen sein. Schwefelsäure von normaler Konzentration ist jedoch, wie die Gefrierpunktsbestimmungen ergeben haben, nur unvollkommen dissociiert, $\nu$ besitzt daher einen kleineren Wert als 3.

Aus den unten mitgeteilten Messungen und den von Loomis ausgeführten Gefrierpunktsbestimmungen verdünnter Schwefelsäurelösungen, welche damit in guter Übereinstimmung stehen, ergiebt sich $\nu$ bei 0° C. von normaler Säure abwärts im Mittel zu 2,22. Die elektromotorische Kraft des Accumulators bei Füllung mit einfach normaler Säure beträgt, wie mehrere bis auf 0,0002 Volt übereinstimmende Messungen ergaben, bei 0° C. 1,917 Volt.[1])

1) Die elektromotorische Kraft des Weston-Normalelementes zu 1,0220 Volt (15 ° C.) angenommen.

Setzen wir in Gleichung (23) diesen Wert ein, so folgt für die elektromotorische Kraft $E_c$ bei der Säurekonzentration $c$ und 0° C.:

$$E_c = 1{,}917 + 0{,}120 \log^{10} c + 0{,}001 \cdot c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

und für Zimmertemperatur (18° C.) annähernd:

$$E_c = 1{,}92 + 0{,}15 \log^{10} c. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

Diese Gleichungen erlauben in einfachster Weise, aus der Säurekonzentration die elektromotorische Kraft zu berechnen; sie bilden einen Spezialfall der obigen allgemeinen Gleichung (20) und besitzen Gültigkeit für Säuren, welche verdünnter als zweifach normal sind; ihre Anwendbarkeit ist jedoch an die Bedingung geknüpft, dass die Dampfdruckerniedrigung durch das gelöste Bleisulfat verschwindend klein ist gegen die durch die Säure hervorgebrachte Änderung der Dampfspannung. Die Gültigkeit der Gleichung reicht daher nur bis zu ca. 0,0005 normaler Säure herab.

Zu der gleichen Beziehung gelangt man natürlich auch, wenn man die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Accumulators von der Säurekonzentration im Sinne der Nernst'schen (osmotischen) Theorie des galvanischen Elementes betrachtet. Da die Gesetze des osmotischen Druckes nur für verdünnte Lösungen Gültigkeit besitzen, so führt diese Theorie nicht zu Gleichung (20), sondern nur zu der für verdünnte Lösungen gültigen; zu dieser jedoch auf bedeutend kürzerem und viel anschaulicherem Wege.

In folgendem sei die Ableitung der Gleichung (23) gegeben vom Standpunkte der von Liebenow entwickelten Superoxyd-Ionen-Theorie. Es sei jedoch ausdrücklich hervorgehoben, dass auch die Theorie von Le Blanc zu der gleichen Formel führt.

Im Sinne der Liebenow'schen Theorie ist, wie wir Seite 26 sahen, die elektromotorische Kraft des Accumulators durch die Lösungstension der Superoxydelektrode ($C_o$) und diejenige der Bleielektrode ($C_p$), sowie durch die Konzentration der Superoxyd- und Bleiionen $\left(\left[\overset{--}{PbO_2}\right]\right.$ und $\left.\left[\overset{++}{Pb}\right]\right)$ bestimmt durch die Gleichung:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o}{\left[\overset{++}{Pb}\right]\left[\overset{--}{PbO_2}\right]}.$$

Die Superoxydionen-Konzentration ist (Seite 24) gegeben durch die Konzentration der Wasserstoffionen nach der Gleichung:[1])

$$\left[\overset{--}{PbO_2}\right] = \text{konst.} \frac{\left[\overset{++}{Pb}\right]\left[H_2O\right]^2}{\left[\overset{+}{H}\right]^4}$$

1) Die aktive Masse des Wassers $[H_2O]$ konnte bei den Rechnungen auf Seite 24 als konstant betrachtet werden, bei den obigen genaueren Berechnungen ist jedoch ihre Veränderung nicht mehr zu vernachlässigen.

Da festes Bleisulfat im Accumulator stets vorhanden, so ist nach dem Nernst'schen Satze der Löslichkeitserniedrigung auch das Produkt der Pb- und $SO_4$-Ionen konstant.

$$\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{--}{\mathrm{SO}_4}\right] = \text{konst.}$$

Beachten wir ferner, dass der sehr geringen Löslichkeit von $PbSO_4$ wegen $\left[\overset{--}{\mathrm{SO}_4}\right] = \frac{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]}{2} = c$ ist und bezeichnen die aktive Masse des Wassers $[H_2O]$ mit $c_0$, so folgt:

$$\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right] \cdot \left[\overset{-\,-}{\mathrm{Pb\,O}_2}\right] = \frac{c_0^2}{c^6} \cdot \text{konst.}$$

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o \cdot c^6}{c_0^2} \cdot \text{konst.}$$

Für die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Accumulatoren mit den Säurekonzentrationen $c_1$ und $c_2$ erhalten wir mithin:

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{2} \ln \frac{c_2^6 c_{01}^2}{c_1^6 c_{02}^2} \quad \ldots \ldots \quad (26)$$

Nun ist die aktive Masse $c_0$ des Wassers der Dampfspannung $p$ proportional, wir können daher für $\frac{c_{01}}{c_{02}}$ einsetzen $\frac{p_1}{p_2}$.

Für verdünnte Lösung ist jedoch die durch den gelösten Stoff bewirkte Dampfspannungsverminderung klein gegen den Absolutwert von $p$ und daher

$$\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_2 - p_1}{p_2} = \frac{3(c_2 - c_1)}{N}.$$

Substituieren wir dies in obige Gleichung, so wird dieselbe identisch mit Gleichung (23) und (24).

Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch die direkte Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Reaktionsgleichung des Accumulators unmittelbar zu der gleichen Beziehung führt. Für sehr verdünnte Säure können wir vollkommene Dissociation der Schwefelsäure und des Bleisulfates annehmen und daher unsere Reaktionsgleichung in der Form schreiben:

$$\mathrm{PbO_2} + \mathrm{Pb} + 4\overset{+}{\mathrm{H}} = 2\overset{++}{\mathrm{Pb}} + 2\mathrm{H_2O}.$$

Da nun $PbO_2$ und Pb in fester Form zugegen sind und daher ihre aktiven Massen konstant sind, ergiebt das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]^4}{\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]^2 \cdot \left[\mathrm{H_2O}\right]^2} = \text{konst.} = \text{konst.} \cdot K,$$

wenn $K$ die Gleichgewichtskonstante obiger Reaktion bedeutet. Die van't Hoff'sche Beziehung zwischen elektromotorischer Kraft und chemischem Gleichgewicht:

$$E = \frac{RT}{2} \ln K \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

ergiebt dann sofort Gleichung (26) u. s. w.

Um Gleichung (24) an der Erfahrung zu prüfen, habe ich zwei kleine, aus reinem Bleioxyd hergestellte Accumulatoren in ein mit schmelzendem Eis umgebenes Wasserbad gesetzt. Der eine Accumulator war stets mit normaler Säure gefüllt, während der andere nacheinander mit 0,4 normaler bis herab zu 0,0004 normaler Säure beschickt wurde. Der Unterschied der elektromotorischen Kräfte beider Accumulatoren wurde durch Kompensation gemessen.

Die Messresultate enthält folgende Tabelle: [1])

Tabelle 7.

| Gramm-Mol $H_2SO_4$ pro Liter $c$ | Elektromotorische Kraft (0° C.) $E_0$ gemessen | Elektromotorische Kraft (0° C.) $E_0$ berechnet |
|---|---|---|
| 1,000 | 1,917 | (1,917) |
| 0,360 | 1,863 | 1,863 |
| 0,180 | 1,828 | 1,827 |
| 0,111 | 1,802 | 1,801 |
| 0,0505 | 1,764 | 1,760 |
| 0,0124 | 1,690 | 1,687 |
| 0,00046 | 1,488 | 1,516 |

In der dritten Kolumne sind die mittels Formel (24) berechneten Werte von $E$ wiedergegeben. Die Unterschiede zwischen den gemessenen und berechneten Werten sind ausserordentlich klein und liegen vollkommen innerhalb der Beobachtungsfehler; sie erreichen erst bei dem letzten Wert den Betrag von 2 Proz., weil hier die Dissociation der Säure weit vorgeschritten ist und daher für $\nu$ ein grösserer Wert als 2,22 zu setzen wäre.

Die elektromotorische Kraft fällt, wie es die Theorie verlangt, mit der Verdünnung der Säure rapid ab.

Würden wir die Konzentration der Säure noch weit unter 0,0004 verkleinern, so müsste nach obiger Formel die elektromotorische Kraft Null werden und schliesslich sogar ihre Richtung (Vorzeichen) wechseln. Dieser Grenzfall lässt sich jedoch praktisch nicht verwirklichen, da das

1) Bezogen auf das Weston-Normalelement, dessen elektromotorische Kraft zu 1,0220 Volt (15 ° C.) angenommen wurde.

gelöste Bleisulfat teilweise hydrolytisch in Bleihydroxyd und Schwefelsäure gespalten ist. Die Gleichungen (24) und (25) sind, wie erwähnt, nur bis zu etwa 0,0005 normaler Säure herab gültig; für verdünntere Säuren ist obige Voraussetzung $\left[\overset{--}{SO_4}\right] = \frac{\left[\overset{+}{H}\right]}{2} = c$ nicht mehr erfüllt, da die Löslichkeit des Bleisulfates 0,00013 g-Mol. im Liter beträgt. Von dieser Säurekonzentration abwärts haben wir daher mit der Formel:

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p \cdot C_o \left[\overset{+}{H}\right]^4}{\left[\overset{++}{Pb}\right]^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (28)$$

zu rechnen, welche sich unmittelbar aus Gleichung 11 ergiebt. Für den Unterschied der elektromotorischen Kräfte zweier Accumulatoren mit verschieden konzentrierten Säuren erhalten wir dann die Gleichung:

$$E_2 - E_1 = RT \ln \frac{\left[\overset{++}{Pb}\right]_1}{\left[\overset{++}{Pb}\right]_2} + RT \ln \frac{\left[\overset{+}{H}\right]_2^2}{\left[\overset{+}{H}\right]_1^2} \quad \ldots \ldots \quad (29)$$

Um eine Anwendung dieser Beziehung zu geben, wollen wir dieselbe dazu benutzen, die Schwefelsäurekonzentration in einer reinen Bleisulfatlösung, d. h. also den Grad der hydrolytischen Dissociation des Bleisulfates zu berechnen, dessen Kenntnis für die Frage nach der Konstitution der Bleisalze in Lösung und daher auch für die Theorie des Bleiaccumulators von Bedeutung ist. Hierzu ist es nur erforderlich, die elektromotorische Kraft des Accumulators bei Füllung mit reiner Bleisulfatlösung zu bestimmen. Eine diesbezügliche Messung ergab bei $0^0$ C. einen Wert von 1,26 Volt ($E_1$).

Nun beträgt die Löslichkeit des Bleisulfates bei $0^0$ C. nach den Leitfähigkeitsmessungen von F. Kohlrausch und Rose[1]) und der damit in guter Übereinstimmung stehenden analytischen Bestimmung von Fresenius[2]) 41 mg $= 1{,}3 \cdot 10^{-4}$ Mol. im Liter. Es ist daher $\left[\overset{++}{Pb}\right]_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-4}$. Setzen wir ausserdem aus Tabelle 7 $E_2 = 1{,}488$, $\left[\overset{+}{H}\right]_2 = 2 \cdot 0{,}00046$ ein, so folgt

$$\left[\overset{+}{H}\right]_1 = 3 \cdot 10^{-5}$$

woraus sich die Hydrolyse des Bleisulfates bei $0^0$ C. zu 5 bis 10 Proz. ergiebt. Eine direkte Messung der hydrolytischen Spaltung des Blei-

1) Wied. Ann. 50, 135. 1893.
2) Lieb. Ann. 59, S. 125.

sulfates ist leider noch nicht ausgeführt. Für Bleichlorid fand kürzlich Ley[1]) in einer 0,01 n-Lösung einen Wert von 0,6 Proz. bei 100° C.

Vermindern wir die Säurekonzentration im Accumulator noch unter den der hydrolytischen Spaltung des Bleisulfates entsprechenden Betrag, so hört die Möglichkeit der Sulfatbildung auf, und es tritt an deren Stelle eine Reduktion des Superoxydes und Oxydation des Bleischwammes zu Bleihydroxyd, entsprechend der Gleichung:

$$PbO_2 + Pb + 2H_2O = 2Pb(OH)_2.$$

Die freie Energie dieses Vorganges ist gegeben durch die elektromotorische Kraft des Accumulators, wenn derselbe anstatt mit Säure mit verdünnter Natronlauge gefüllt ist, welche mit Bleioxyd gesättigt ist. Die Messung ergiebt einen Wert von 0,8 Volt.

Es sind also von der elektromotorischen Kraft des Accumulators 40 Proz. (0,8 Volt) der Reduktion des Superoxydes und der Oxydation des Bleischwammes, 20 Proz. (0,4 Volt) dem Übergange des Oxydes in Sulfat und 40 Proz. (0,8 Volt), also fast die Hälfte einer Schwefelsäurekonzentrationskette, d. h. dem Umstande zu danken, dass die Verdünnung der Schwefelsäure mit einer so grossen Energieänderung verbunden ist.

---

## V.

# Änderung der Elektrodenpotentiale mit der Säurekonzentration.

### a) Allgemein gültige Beziehungen.

In dem obigen Abschnitt ist die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Bleiaccumulators für das ganze zugängliche Konzentrationsgebiet behandelt. Es fragt sich noch, wie sich diese Abhängigkeit auf die Potentiale an den einzelnen Elektroden verteilt. Hierüber liegt eine Untersuchung von Streintz[2]) vor. Streintz bestimmte die Potentialdifferenzen der Accumulatorelektroden bei verschiedenem Säuregehalt gegen eine Zinkelektrode, welche sich in einem mit konzentrierter Zinksulfatlösung gefüllten Thoncylinder befand. Es ergab sich, dass, gegen diese Elektrode gemessen, das Potential der Superoxydelektrode mit der Säurekonzentration ansteigt, dagegen das Potential der Bleielektrode abnimmt. Bedeutet $P_s$ das Potential der Superoxydelektrode

1) Zeitschr. physikal. Chem. 30, p. 193. 1899.
2) Wied. Ann. 49, p. 564. 1893.

gegen die Zinkelektrode, $p_s$ dasjenige der Bleischwammelektrode gegen Zink, $s$ die Dichte der Säure und $s_0$ die Dichte des reinen Wassers bei der Beobachtungstemperatur, so lassen sich die Streintz'schen Messungen darstellen durch die empirischen Gleichungen:

$$P_s = 2{,}3275 + 0{,}5925\ (s - s_0)$$

$$p_s = 0{,}4775 - 0{,}3245\ (s - s_0).$$

Da sich jedoch bei dieser Versuchsanordnung an der Berührungsstelle der Zinksulfatlösung mit der Schwefelsäure Potentialunterschiede ausbilden, welche bei konzentrierten Lösungen nicht berechenbar sind, so können diese Messungen zu einer exakten Prüfung der Theorie nicht verwandt werden; man muss vielmehr Elektroden anwenden, welche bezüglich eines in der Säure enthaltenen Ions reversibel sind, und welche man daher direkt in die Accumulatorsäure eintauchen kann. Derartige Elektroden sind die Wasserstoffelektrode und die Mercurosulfatelektrode.

Bringt man ein mit Wasserstoff beladenes Platinblech in den Accumulator, so erhält man mit den Accumulatorelektroden die beiden reversibelen galvanischen Kombinationen $PbO_2$, $PbSO_4 - H_2SO_4 - H_2$ und Pb, $PbSO_4 - H_2SO_4 - H_2$, in denen sich bei Stromlieferung folgende Reaktionen abspielen:

$$PbO_2 + H_2 + H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,H_2O$$

und

$$Pb + H_2SO_4 \rightleftarrows H_2 + PbSO_4.$$

Da $PbSO_4$ in fester Form zugegen ist und die Säure daher stets an diesem Salz gesättigt erhalten wird, so besteht die Veränderung, welche die flüssige Phase bei Stromlieferung in beiden Elementen erfährt, darin, dass $1\,H_2SO_4$ verbraucht wird. In dem $PbO_2$-Element werden ausserdem noch $2\,H_2O$ gebildet. Bezüglich der Abhängigkeit von der Säurekonzentration müssen sich die elektromotorischen Kräfte daher nur um die Änderung unterscheiden, welche die freie Bildungsenergie des Wassers in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration erfährt.

Diese ist gegeben durch die Destillationsarbeit von $H_2O$ aus der verdünnten Säure in die konzentriertere.

Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft des Elementes $H_2$-$PbO_2$ mit $e$, diejenige des $H_2$-Pb-Elementes mit $e'$, die Wasserdampfspannung der Säure mit $p_1$ bezw. $p_2$, so ist:

$$\Delta e - \Delta e' = RT \ln \frac{p_2}{p_1} = 1{,}98 \cdot 10^{-4}\, T \log^{10} \frac{p_2}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Berechnet man nämlich den Einfluss der Säuredichte auf die elektromotorische Kraft obiger Kombinationen aus der Destillationsarbeit in

analoger Weise, wie dies oben (Seite 32) für den Accumulator ausgeführt wurde, so erhält man zwei ganz ähnliche Gleichungen, deren Subtraktion die Beziehung (30) liefert. In gleicher Weise ergeben sich auch für die Verdünnungskoeffizienten die Ausdrücke:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = -\frac{RT}{2}(n+2)\frac{\partial \ln p}{\partial n} \ldots (PbO_2-H_2), \quad \ldots \quad (31)$$

$$\frac{\partial e'}{\partial n} = -\frac{RT}{2}\, n\, \frac{\partial \ln p}{\partial n} \ldots (Pb-H_2), \quad \ldots \quad (32)$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial e}{\partial n} = \frac{\partial e'}{\partial n} \cdot \frac{n+2}{n} \quad \ldots \ldots \quad (33)$$

Solange $n$ gross ist gegen 2, ändern sich beide Elemente gleich schnell. Für ein Gemenge von 1 Mol Schwefelsäure auf 2 Mol Wasser ($n = 2$) ändert sich die elektromotorische Kraft des Superoxydelementes doppelt, für ein Gemenge von 1 Mol $H_2SO_4$ auf 1 Mol Wasser bereits dreimal so schnell, wie diejenige des Bleielementes.

Um diese Gleichungen zu verifizieren bestimmte ich die Potentiale der einzelnen Accumulatorelektroden bei verschiedenen Säuredichten gegen eine in gleicher Säure befindliche Wasserstoffelektrode, welche aus einem platinierten Platinblech bestand, das dauernd mit Wasserstoffgas bespült wurde. Bezüglich der Einzelheiten bei der Ausführung derartiger Messungen verweise ich auf das Schlusskapitel.

Die Resultate enthält folgende Tabelle 8:[1])

| Nr. | Säure-dichte 15° C. | % $H_2SO_4$ | Dampfdruck $p$ 0° C. mm Hg | Elektromotorische Kraft 0° C. $PbO_2-H_2$ $e$ | | $Pb-H_2$ $e'$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | gemessen | berechnet | gemessen | berechnet |
| I | 1,033 | 4,86 | 4,55 | 1,610 | 1,604 | 0,269 | 0,275 |
| II | 1,064 | 9,33 | 4,45 | 1,617 | 1,617 | 0,282 | 0,282 |
| III | 1,141 | 19,76 | 4,02 | 1,654 | (1,654) | 0,317 | (0,317) |
| IV | 1,192 | 26,36 | 3,68 | 1,682 | 1,678 | 0,339 | 0,343 |
| V | 1,428 | 52,93 | 1,24 | 1,801 | 1,791 | 0,426 | 0,436 |

Die Werte von $p$ sind den Messungen von Dieterici entnommen. Die berechneten Werte von $e$ und $e'$ wurden erhalten, indem mittels Formel (30) die Werte von $\Delta e$ aus den gemessenen Werten von $\Delta e'$ und $p$, und die Werte von $\Delta e'$ aus den gemessenen $\Delta e$-Werten und $p$ berechnet wurden. Die so erhaltenen Differenzen wurden dann zu dem Wert von Nr. III hinzugefügt.

1) Die Messungen wurden mit gewöhnlichen Accumulatorenplatten ausgeführt; mit vollkommen reinen Stoffen wird man vermutlich ein wenig höhere Werte erhalten.

Da sich die elektromotorischen Kräfte aus den zweiten Differenzen berechnen, so sind Fehler bis zu 0,006 Volt möglich.

Die Unterschiede zwischen den berechneten und gemessenen Werten halten sich auch fast durchgehend innerhalb dieser Grenze.

Erheblich einfacher als im vorliegenden Fall liegen die Verhältnisse, wenn man an Stelle der Wasserstoffelektrode die Mercurosulfatelektrode, bestehend aus Quecksilber, welches mit Mercurosulfat überschichtet ist, als Messelektrode verwendet. Die stromliefernden Prozesse der beiden galvanischen Kombinationen, welche man mit dieser Elektrode erhält, sind gegeben durch:

$$PbO_2 + 2\,Hg + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + Hg_2SO_4 + 2\,H_2O,$$

$$Pb + Hg_2SO_4 \rightleftarrows PbSO_4 + 2\,Hg.$$

Die zweite Gleichung zeigt, dass in dem Pb-Hg-Elemente bei Stromlieferung in der Flüssigkeit nichts geändert wird, da $Hg_2SO_4$ und $PbSO_4$ in fester Form zugegen sind und daher die Sättigung an diesen Salzen dauernd erhalten. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes muss daher völlig unabhängig von der flüssigen Phase sein und folglich auch von dem Säuregehalt derselben. In dem $PbO_2$-Hg-Element wird dagegen bei Stromdurchgang, wie im Accumulator, $2\,H_2SO_4$ verbraucht und $2\,H_2O$ gebildet. Die Abhängigkeit dieses Elementes von der Säuredichte ist mithin die gleiche wie diejenige des Accumulators und durch dieselben Formeln bestimmt. Gegen eine Mercurosulfatelektrode gemessen erscheint daher die Bleielektrode als unabhängig, und nur die Superoxydelektrode als abhängig von der Säurekonzentration.

Einige diesbezügliche Messungen zeigten, dass diese Forderung der Theorie ebenfalls sehr exakt erfüllt ist. Es ergaben sich für folgende Säurekonzentrationen die darunter stehenden elektromotorischen Kräfte:

| | 6,5 | 10,2 | 16,5 | % $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|
| Hg — Pb | 0,96 | 0,96 | 0,956 | Volt (0° C.). |
| Hg — $PbO_2$ | 0,93 | 0,95 | 0,99 | |

In gleich einfacher Weise erklären sich auch die Messresultate von Streintz (l. c.). Wie erwähnt, benutzte dieser Forscher als Messelektrode Zink in gesättigter Zinksulfatlösung. Die elektromotorische Kraft der Kombination Pb — Zn müsste daher aus den gleichen Gründen wie bei der Mercurosulfatelektrode unabhängig von der Säurekonzentration sein. Nun nimmt jedoch die Potentialdifferenz der Flüssigkeitskette $H_2SO_4$aq — $ZnSO_4$aq, welche den elektromotorischen Kräften entgegenwirkt, mit der Säuredichte stark zu und bewirkt dadurch ein Fallen der elektromotorischen Kraft des Pb-Zn-Elementes mit der Säuredichte und ein verlangsamtes Ansteigen der Kombination $PbO_2$ — Zn.

Obgleich die obigen Messungen wertvolle Aufschlüsse über das Verhalten der einzelnen Accumulatorelektroden bei verschiedenen Säuredichten geben und wir mehrfach Gebrauch von denselben machen werden, gestatten dieselben dennoch keinen klaren Einblick in die Änderung der Potentiale der Accumulatorelektroden allein mit der Säuredichte, da sich bei obigen Messungen auch das Potential der Hilfselektrode verändert und sich daher, wie wir oben sahen, bei verschiedenen Messelektroden ein scheinbar ganz verschiedenes Verhalten der Accumulatorelektroden gegenüber Konzentrationsänderungen ergiebt. Einen besseren Einblick in die Änderungen an den Accumulatorelektroden allein gewinnt man, wenn man die Potentiale bei verschiedenen Säuredichten gegen die gleiche Elektrode in einer bestimmten konstanten Konzentration ermittelt, d. h. wenn man Konzentrationsketten von der Form verwendet:

$Pb \mid PbSO_4$ konzentrirte Säure — verdünnte Säure $PbSO_4 \mid Pb$

und

$PbO_2 \mid PbSO_4$ konzentrierte Säure — verdünnte Säure $PbSO_4 \mid PbO_2$.

Derartige Ketten sind zuerst von Gladstone und Hibbert[1]) und kürzlich von Mugdan[2]) untersucht und von letzterem auch theoretisch behandelt worden. Da sich diese interessanten Untersuchungen jedoch nur auf verdünnte Säuren beziehen, aber auch für konzentrierte Säurelösungen, wie sie im Accumulator praktisch verwandt werden, sich sehr einfache und allgemein gültige Beziehungen ableiten lassen, so seien die Mugdan'schen Arbeiten erst nachträglich erörtert.

In den obigen Konzentrationsketten wird bei Stromlieferung in der verdünnten Säure $PbSO_4$ verbraucht, $H_2SO_4$ und Pb bezw. $PbO_2$ gebildet und in der konzentrierten Pb bezw. $PbO_2$ und $H_2SO_4$ verbraucht und $PbSO_4$ gebildet. In der Superoxydkette entstehen ausserdem noch in der konzentrirten Lösung $2\,H_2O$ und verschwinden in der verdünnteren.

Der Verbrauch der festen Stoffe Pb | $PbO_2$ und $PbSO_4$ in den Ketten ist daher in Summa Null und es bleibt als stromliefernder Prozess nur der Transport von $H_2SO_4$ aus der konzentrierten in die verdünnte Säure. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass bei obigen Koncentrationsketten der Säureausgleich nicht nur durch die Sulfat-Zersetzung bezw. -Bildung erfolgt, sondern zum grossen Teil auch durch elektrolytische Überführung an der Berührungsstelle der verschieden konzentrierten Lösungen.

Wir wollen zunächst die Kette:

$Pb \mid PbSO_4$ konzentr. Säure — verd. Säure $PbSO_4 \mid Pb$

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1892, p. 436.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899, p. 316,

betrachten. Entnehmen wir derselben eine Strommenge von $2F$ ($F = 96540$ Coulomb) so leistet dieselbe eine Arbeit von:

$$A_1 = 2F\Delta\varepsilon_1 \text{ Volt-Coulomb,}$$

wenn $\Delta\varepsilon_1$ die elektromotorische Kraft darstellt. Gleichzeitig wird durch den Strom 1 Mol $SO_4$ in der verdünnten Säure in Freiheit gesetzt, in der konzentrierten gebunden. Ausserdem wandern $2\mu$ H-Atome von der konzentrierteren in die verdünntere Säure und $(1-\mu)$ $SO_4$-Moleküle aus der verdünnteren in die konzentriertere Säure, wenn $\mu$ die Hittorf'sche Überführungszahl der Schwefelsäure bedeutet. Die durch den Strom aus der konzentrierteren in die verdünntere Lösung transportierte Säuremenge beträgt daher in Summa:

$$1\,SO_4 + 2\mu H - (1-\mu)SO_4 = \mu H_2SO_4.$$

Nun sahen wir oben (Seite 32), dass der Überführung von 1 Mol $H_2SO_4$ äquivalent ist eine Destillationsarbeit von:

$$RT\left(n_2 \log p_2 - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn\right),$$

welche wir kurz mit $RTf(p)$ bezeichnen wollen. Die Arbeit, welche unsere Konzentrationskette leistet, ist daher $RT\mu f(p)$, so dass sich bei Berücksichtigung der elektrischen Arbeit $A$ eine elektromotorische Kraft ergiebt:

$$\Delta\varepsilon_1 = 0{,}990 \cdot 10^{-4}\ T\mu f(p) \text{ Volt} \quad \ldots\ldots \quad (34)$$

Zur Prüfung dieser Gleichung wollen wir die erwähnten Messungen von Gladstone und Hibbert verwerten. Da sich diese Beobachtungen jedoch auf Zimmertemperatur beziehen, so können wir die Berechnung von $f(p)$ nicht mittels der oben benutzten Dampfdruckmessungen von Dieterici ausführen, sondern sind auf die Messungen von Regnault angewiesen, welche jedoch für den vorliegenden Zweck nicht genügend genau sind. Nach den Erörterungen im vorigen Kapitel sind wir aber berechtigt den Wert von $f(p)$ aus der Änderung der elektromotorischen Kraft des ganzen Accumulators mit der Säurekonzentration bei der betreffenden Temperatur zu berechnen. Unter Benutzung von Gleichung (20) ergiebt sich dann unmittelbar:

$$\Delta\varepsilon_1 = \mu\left(\frac{\Delta E}{2} - 0{,}0287 \log \frac{p_2}{p_1}\right) \quad \ldots\ldots \quad (35)$$

Zur Berechnung von $\log \frac{p_2}{p_1}$ reichen die Regnault'schen Werte natürlich vollkommen aus. In Tabelle 9 sind die mittels dieser Formel erhaltenen Werte neben die gemessenen gestellt. Die Werte von $E$ sind Tabelle 4 entnommen, diejenigen von $\mu$ aus den Messungen von Hittorf

extrapoliert. Bei der Berechnung wurde der Mittelwert von $\mu$ in beiden Konzentrationen eingesetzt und für 0,2 prozentige Säure der Wert 0,80 gebraucht.

Da den Messungen von Gladstone und Hibbert keine Temperaturangabe beigefügt ist, musste die elektromotorische Kraft des Accumulators bei 0,2 prozentiger Säure, welche sich erheblich mit der Temperatur ändert, aus den Messungen selbst berechnet werden. Es ergab sich ein Wert von 1,690 Volt. Bei den höheren Konzentrationen (über 30 Proz. $H_2SO_4$) ändert sich die Überführungzahl bereits so stark mit dem Säuregehalt, dass eine Berechnung aus dem Mittelwert nicht mehr angängig ist; man müsste in diesem Fall über $\mu$ integrieren.[1]) Bei den ersten 3 Konzentrationen ist der Wert von $\Delta E$ mittels Formel (25) berechnet, da die Messungen von Gladstone und Hibbert nicht so weit hinabreichen:

Tabelle 9.

| Säure an der + Pb-Platte bezw. — $PbO_2$-Platte % $H_2SO_4$ | Säure an der — Pb-Platte bezw. + $PbO_2$-Platte % $H_2SO_4$ | $p$ 18° C. mm Hg | $\mu$ Mittelwert | $\Delta\varepsilon_1$ Volt gemessen | $\Delta\varepsilon_1$ Volt berechnet | $\Delta\varepsilon_2$ Volt gemessen | $\Delta\varepsilon_2$ Volt berechnet |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,2 | 0,65 | 15,3 | 0,800 | 0,036 | 0,023 | 0,054 | 0,034 |
| 0,2 | 1,35 | 15,3 | 0,800 | 0,047 | 0,041 | 0,072 | 0,061 |
| 0,2 | 2,85 | 15,3 | 0,810 | 0,060 | 0,060 | 0,095 | 0,090 |
| 0,2 | 5,5 | 15,1 | 0,813 | 0,066 | 0,068 | 0,107 | 0,111 |
| 0,2 | 10,5 | 14,9 | 0,821 | 0,082 | 0,082 | 0,134 | 0,128 |
| 0,2 | 14,5 | 14,5 | 0,823 | 0,094 | 0,091 | 0,150 | 0,142 |
| 0,2 | 18,0 | 14,0 | 0,823 | 0,102 | 0,100 | 0,158 | 0,156 |
| 0,2 | 22,5 | 13,2 | 0,818 | 0,109 | 0,112 | 0,168 | 0,175 |
| 0,2 | 36,5 | 10,0 | 0,805 | 0,150 | 0,14 | 0,215 | 0,25 |
| 0,2 | 48,0 | 6,2 | 0,778 | 0,164 | 0,18 | 0,281 | 0,34 |
| 0,2 | 57,5 | — | — | 0,204 | — | 0,359 | — |
| 0,2 | 85,5 | — | — | 0,247 | — | 0,573 | — |
| 0,2 | 98,0 | — | — | 0,266 | — | 0,643 | — |

Wir wollen uns jetzt der Superoxyd-Konzentrationskette:

$$PbO_2 \mid PbSO_4 \text{ konz. } H_2SO_4 - \text{verd. } H_2SO_4 PbSO_4 \mid PbO_2$$

zuwenden. In derselben wird bei Stromdurchgang ebenso wie in der Bleikette in der verdünnten Säure 1 Mol $SO_4$ frei gemacht, in der

1) Die Integration der unten angegebenen Gleichung für den Verdünnungskoeffizienten ergiebt unmittelbar die bei höheren Konzentrationen anzuwendende Gleichung:

$$\Delta\varepsilon_1 = -\frac{RT}{2}\int_{n_1}^{n_2} \mu n \frac{\partial \ln p}{\partial n} dn.$$

konzentrierten gebunden. Ausserdem werden der verdünnten Lösung 2 O-Atome zur Superoxydbildung entzogen und der konzentrierten zugeführt. Durch Wanderung werden bei dieser Kette im Gegensatz zu obiger $2\,\mu$ H-Atome von der verdünnten in die konzentrierte und $(1-\mu)$ $SO_4$-Moleküle in umgekehrter Richtung überführt, da der Strom in der Superoxyd-Konzentrationskette in entgegengesetzter Richtung fliesst, wie in der Blei-Konzentrationskette. In Summa werden daher pro 2 F überführt:

$$1\,SO_4 - 2\,O - 2\mu H + (1-\mu)SO_4 = (2-\mu)H_2SO_4 - 2\,H_2O.$$

Da der Wasserüberführung eine Destillationsarbeit von $2\,RT\ln\frac{p_2}{p_1}$ äquivalent ist ($p_2$ Dampfdruck der verdünnten, $p_1$ Dampfdruck der konzentrirten Säure), so ergiebt sich für die elektromotorische Kraft der Superoxyd-Konzentrationskette der Wert:

$$\varDelta\varepsilon_2 = 0{,}990\cdot 10^{-4}\,T\left((2-\mu)f(p) + \log\frac{p_2}{p_1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (36)$$

und nach Substitution des Wertes von $f(p)$ in gleicher Weise wie oben $(T = 290)$:

$$\varDelta\varepsilon_2 = (2-\mu)\frac{\varDelta E}{2} + 0{,}0287\,\mu\log\frac{p_2}{p_1} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (37)$$

Der Vergleich dieser Beziehung mit den Messungen von Gladstone und Hibbert ist in den beiden letzten Spalten von Tabelle 9 enthalten. Die elektromotorische Kraft des Accumulators bei 0,2 prozentiger Säure ergiebt sich aus dieser Messungsreihe zu 1,708 Volt, dieselbe scheint also bei einer etwas tieferen Temperatur ermittelt zu sein als die obigen $\varDelta\varepsilon_1$-Werte. Bezüglich der verdünnten und konzentrierten Lösungen gilt das Seite 46 Erwähnte.

Die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten von $\varDelta\varepsilon_1$ und $\varDelta\varepsilon_2$ ist in Anbetracht der Unsicherheit der Rechnungsgrundlagen sehr zufriedenstellend.

Von praktischer Bedeutung für den Bleiaccumulator sind auch besonders die Werte der Verdünnungskoeffizienten der Elektrodenpotentiale. In ganz gleicher Weise wie auf Seite 35 für den ganzen Accumulator entwickelt, ergeben sich aus obigen $\varDelta\varepsilon$-Werten die Verdünnungskoeffizienten der einzelnen Elektroden zu:

$$\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial n} = -\frac{RT}{2}\,\mu\cdot n\,\frac{\partial\log p}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (38)$$

$$\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial n} = -\frac{RT}{2}\Big((2-\mu)\,n + 2\Big)\frac{\partial\log p}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (39)$$

woraus durch Division folgt:

$$\frac{\partial\varepsilon_2}{\partial n} = \left(1{,}47 + \frac{2{,}47}{n}\right)\frac{\partial\varepsilon_1}{\partial n} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (40)$$

wenn wir für $\mu$ aus den Bestimmungen von Hittorf den mittleren Wert innerhalb des Konzentrationsgebietes von 0,2 bis 30 Proz. $H_2SO_4$ von 0,808 einsetzen. Hieraus geht hervor, dass das Potential der Superoxydelektrode bei einem Säuregemisch von 5 Mol $H_2O$ auf 1 Mol $H_2SO_4$ ($n = 5$) bereits ca. zweimal schneller mit der Verdünnung fällt als dasjenige der Bleielektrode. Nachstehend sind einige Werte von $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$ aus den obigen Messungen mit den nach Formel (40) berechneten verglichen.

Tabelle 10.

| % $H_2SO_4$ | $n$ | $\frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n}$ beobachtet | $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$ berechnet | $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n}$ beobachtet |
|---|---|---|---|---|
| 10,5 | 46,4 | 0,00082 | 0,0012 | 0,0010 |
| 18,0 | 24,8 | 0,0011 | 0,0017 | 0,0016 |
| 36,5 | 9,47 | 0,0058 | 0,0100 | 0,0093 |

Es lassen sich also die Verdünnungskoeffizienten der einzelnen Elektroden mit guter Annäherung in sehr einfacher Weise gegenseitig auseinander berechnen.

Für sehr verdünnte Lösungen verschwindet $\frac{2,47}{n}$ und es ist dann das Verhältnis der Verdünnungskoeffizienten durch die Überführungszahl allein bestimmt, welche letztere nach den Hittorf'schen Messungen für das Konzentrationsgebiet von 0—2 Proz. $H_2SO_4$ einen Wert von 0,80 besitzt. Für verdünnte Lösungen ist daher $\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = 1,50 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n}$ und mithin auch $\Delta \varepsilon_2 = 1,50 \Delta \varepsilon_1$. In der That ergiebt auch die Division der $\Delta \varepsilon$-Werte der Tabelle 9 bei den verdünnten Lösungen die Zahlen 1,50 und 1,53. Es ist diese Übereinstimmung ein vorzüglicher Beweis für die Genauigkeit der Hittorf'schen Überführungszahlen.

## b) Für verdünnte Lösungen gültige Beziehungen.

Selbstverständlich liessen sich aus obigen thermodynamischen Formeln die einfacheren Gleichungen für die Änderungen der Elektrodenpotentiale in verdünnter Lösung in derselben Weise ableiten, wie es auf Seite 35 für die elektromotorische Kraft ausgeführt wurde. In viel einfacherer Weise gelangt man jedoch zu diesen Beziehungen mit Hilfe der von Nernst gegebenen osmotischen Theorie der Konzentrationsketten, wie dies von Mugdan (l. c.) geschehen ist. Benutzen wir hier, um den Zusammenhang mit obigen Rechnungen besser hervortreten zu lassen,

an Stelle der von Mugdan verwandten Ionenbeweglichkeiten $u$ und $v$ gleichfalls die Überführungszahl $\mu$ $\left(\text{bekanntlich} = \frac{u}{u+v}\right)$, so ergeben sich die elektromotorischen Kräfte obiger Konzentrationsketten in folgender einfacher Weise.

In der Konzentrationskette:

$$\text{Pb} \mid \text{PbSO}_4 \text{ konz. Säure — verd. Säure PbSO}_4 \mid \text{Pb}$$

wird, wie wir oben sahen, bei Durchgang einer Strommenge von $2F$ ein Säurequantum von $\mu$ g-Mol $H_2SO_4 = 3\mu$-g-Ion[1]) von der höheren Konzentration ($c_2$) in eine geringere ($c_1$) geschafft. Da nun der osmotische Druck der Ionenkonzentration proportional ist, so ist die zur Stromerzeugung verbrauchte osmotische Arbeit gegeben durch $3\mu RT \log \frac{c_2}{c_1}$ (vergl. Anm. auf S. 19) und daher die elektromotorische Kraft:

$$\varDelta\varepsilon_1 = \frac{3}{2}\mu \cdot RT \log \frac{c_2}{c_1} = 3 \cdot \mu \; 0{,}990 \cdot 10^{-4} \; T \log^{10} \frac{c_2}{c_1} \text{ Volt} . \quad (41)$$

In der Superoxyd-Konzentrationskette:

$$\text{PbO}_2 \mid \text{PbSO}_4 \text{ konz. H}_2\text{SO}_4 \text{ — verd. H}_2\text{SO}_4, \text{PbSO}_4 \mid \text{PbO}_2$$

wird pro $2F$ eine Säuremenge von $(2-\mu)$ g-Mol $H_2SO_4 = 3(2-\mu)$ g-Ion von der konzentrierten in die verdünnte Säure überführt, was einer osmotischen Arbeit von $3(2-\mu)RT\log\frac{c_2}{c_1}$ entspricht. Ausserdem werden jedoch noch 2 Mol $H_2O$ in umgekehrter Richtung geschafft, welcher Transport einer Arbeit von $2RT \; ln \frac{p_2}{p_1}$ äquivalent ist. Nun können wir in verdünnter Lösung für $ln \frac{p_2}{p_1}$ in erster Annäherung einsetzen:

$$\frac{3(c_2 - c_1)}{N} \quad (N = 55{,}5, \text{ vergl. Seite } 37).$$

Es ergiebt sich dann für die elektromotorische Kraft:

$$\varDelta\varepsilon_2 = 3 \cdot 0{,}990 \cdot 10^{-4} \; T\left((2-\mu)\log^{10}\frac{c_2}{c_1} + 0{,}016(c_2 - c_1)\right) \text{ Volt} . \quad (42)$$

Die Addition von Gleichung (41) und (42) ergiebt natürlich die Änderung der elektromotorischen Kraft des gesamten Accumulators, also Gleichung (23).

Die Gleichungen (41) und (42) sind von Mugdan auch einer eingehenden experimentellen Prüfung unterzogen worden. Die Resultate seiner Messungen, welche sich auf 17° C. ($T = 290$) beziehen, enthält Tabelle 11.

1) Da die Schwefelsäure in verdünnter Lösung in $2\overset{+}{\text{H}}$-Ionen und $1\overline{\overline{\text{SO}_4}}$-Ion zerfallen ist.

Bei der Berechnung wurde für $\mu$ der Wert 0,85 benutzt, welcher kürzlich von Stark für die Konzentration von 2 bis 5 Proz. experimentell gefunden wurde. Der unvollkommenen Dissociation der Schwefelsäure wurde, wie auf Seite 35 geschehen, dadurch Rechnung getragen, dass an Stelle des Faktors 3 der Wert 2,22 benutzt wurde. Die starke Abweichung zwischen Rechnung und Messung bei den beiden letzten (eingeklammerten) Werten, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass die Gleichungen nur für verdünnte Säuren Gültigkeit besitzen und diese Bedingung für diese Konzentrationen nicht mehr erfüllt ist. Für die verdünnteren Lösungen ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte sehr gut.

Tabelle 11.

| Gehalt im Liter der Lösungen | Elektrom. Kraft in Volt an den negativen Platten | | Elektrom. Kraft in Volt an den positiven Platten | |
|---|---|---|---|---|
| | gefunden | berechnet | gefunden | berechnet |
| $\frac{3}{8}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol | —0,0308 | —0,0329 | 0,0444 | 0,0446 |
| $\frac{3}{4}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol | —0,0462 | —0,0494 | 0,0664 | 0,0676 |
| $\frac{3}{16}$ g-Mol — $\frac{3}{32}$ g-Mol | —0,016 | —0,0165 | 0,023 | 0,0224 |
| $\frac{3}{8}$ g-Mol — $\frac{3}{16}$ g-Mol | —0,015 | —0,0165 | 0,0225 | 0,0225 |
| $\frac{3}{4}$ g-Mol — $\frac{3}{8}$ g-Mol | —0,017 | —0,0165 | 0,021 | 0,0227 |
| ($\frac{3}{2}$ g-Mol — $\frac{3}{4}$ g-Mol | —0,021 | —0,0165 | 0,029 | 0,0231) |
| (3 g-Mol — $\frac{3}{2}$ g-Mol | —0,0315 | —0,0165 | 0,052 | 0,0238) |

Es ist also auch das Verhalten der einzelnen Accumulatorelektroden für das ganze mögliche Konzentrationsgebiet ein der Theorie entsprechendes, womit abermals, wie Mugdan hervorgehoben hat, der Beweis erbracht ist, dass der chemische Prozess im Accumulator in der durch unsere Fundamentalgleichung (1) dargestellten Weise verläuft und dass beide Elektroden des Accumulators absolut reversibele sind. Wir werden in Kapitel IX eine wichtige praktische Anwendung von den entwickelten Beziehungen kennen lernen.

VI.

# Der Temperaturkoeffizient.

Die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Bleiaccumulators von der Temperatur ist zuerst von G. Meyer[1]) untersucht worden und zwar an einem Planté-Element bei den Säurekonzentrationen von 12,3, 27,8 und 45 % $H_2SO_4$. Nach diesen Versuchen ergab sich die elektromotorische Kraft als unabhängig von der Temperatur.

Eine weitere sehr umfangreiche Untersuchung über diesen Gegenstand verdankt man F. Streintz[2]), welcher durch eine grosse Zahl sorgfältig ausgeführter Messungen erwies, dass der Temperaturkoeffizient zwar sehr klein, aber dennoch gut bestimmbar ist. Zur Messung wurden kleine Zellen mit aus Tudor-Platten geschnittenen Elektroden verwandt, welche in einem Wasserbade erwärmt wurden. Von fünf zu fünf Grad bestimmte Streintz durch ein Galvanometer die elektromotorische Kraft und berechnete hieraus den Temperaturkoeffizienten. Derselbe war stets positiv und innerhalb der Säuredichten von 1,144 bis 1,173 darstellbar durch die Parabelgleichung:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 357 \cdot 10^{-6} - 0,64\,(E - 1,998)^2.$$

Bei einer Säuredichte von 1,160 (22 % $H_2SO_4$) erreicht der Koeffizient mit einem Werte von $3,41 \cdot 10^{-4}$ Volt ein Maximum.

In untenstehender Tabelle 12 sind die Messungsresultate von Streintz wiedergegeben und zwar enthält die erste Kolumne die bei 10° C. gemessene elektromotorische Kraft, die zweite die beobachteten Temperaturkoeffizienten und die dritte die mittels obiger empirischen Formel berechneten Werte.

Tabelle 12.

| $E$ beobachtet | $10^6 \frac{\partial E}{\partial T}$ beobachtet | $10^6 \frac{\partial E}{\partial T}$ berechnet |
|---|---|---|
| 1,9223 | 140 | — |
| 1,9828 | 228 | 213 |
| 1,9860 | 274 | 265 |
| 1,9920 | 333 | 335 |
| 2,0031 | 335 | 341 |
| 2,0072 | 312 | 305 |
| 2,0084 | 285 | 293 |
| 2,0090 | 279 | 280 |
| 2,0105 | 255 | 265 |
| 2,0779 | 130 | — |
| 2,2070 | 73 | — |

1) Wied. Ann. 33, p. 278. 1888.
2) Wied. Ann. 46, p. 449. 1892.

Gleichzeitig ergab sich das Resultat, dass der Temperaturkoeffizient zwischen 10 und 70 Grad unabhängig von der Temperatur, die elektromotorische Kraft also eine lineare Funktion der Temperatur ist.

Wir wollen jetzt versuchen, uns theoretisch über die Variation des Temperaturkoeffizienten Rechenschaft zu geben.

Wie wir in Kapitel II sahen, liefert der zweite Wärmesatz für die Beziehung zwischen Temperaturkoeffizient, elektromotorischer Kraft und Reaktionswärme die Gleichung:

$$E = \frac{U}{23073} + T\frac{\partial E}{\partial T}.$$

Für den Temperaturkoeffizienten ergiebt sich hieraus unmittelbar:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{E}{T} - \frac{U}{23073\,T} \quad \ldots\ldots \quad (43)$$

Die Reaktionswärme $U$ variiert bei verschiedenen Säuredichten nur infolge der verschiedenen Werte, welche die Verdünnungswärme der Schwefelsäure annimmt. Die Gröfse $U$ setzt sich daher zusammen aus einem konstanten Teil und den jeweiligen Werten von $Q$ und $Q'$ (vergl. Seite 31). Gleichung 43 erhält dann die Form:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = \frac{E}{T} + \frac{Q - Q'}{23073\,T} - \text{Konst.} \quad \ldots\ldots \quad (44)$$

Mittels dieser Gleichung lassen sich die relativen Werte des Temperaturkoeffizienten bei verschiedenen Säuredichten berechnen, jedoch nur in roher Annäherung, da geringe Fehler der $Q$-Werte natürlich einen grossen Einfluss ausüben. Auch gilt dieselbe, ebenso wie die ihr zu Grunde liegenden Gleichungen (16) und (17) nur für konzentriertere Säuren.

Bei sehr geringen Säurekonzentrationen wird die Verdünnungswärme der Schwefelsäure verschwindend klein[1]), so dass $U$ einen von der Konzentration unabhängigen Wert annimmt. Ausserdem ist für verdünnte Säuren die elektromotorische Kraft durch die Säurekonzentration $c$ (g-Mol pro Liter) bestimmt nach der Gleichung (Seite 36):

$$E = 1{,}92 + 0{,}15 \log^{10} c.$$

Hieraus ergiebt sich mittels Gleichung (43) für den Temperaturkoeffizienten bei 18° C. ($T = 291$) die Beziehung:

$$\frac{\partial E}{\partial T} = 0{,}52 \log^{10} c + \text{Konst. Millivolt} \quad \ldots\ldots \quad (45)$$

Diese Gleichung gilt für das Konzentrationsgebiet von $c = 0{,}1$ bis $c = 0{,}0005$. Dieselbe lehrt, dafs der Temperaturkoeffizient unterhalb der von Streintz untersuchten Säurekonzentrationen sehr schnell auf Null herabfallen muss und bei kleinen Werten von $c$ grosse negative Beträge annehmen wird. Um diese Folgerungen der Theorie zu prüfen,

1) Gesetz der Thermoneutralität verdünnter Lösungen.

habe ich die Untersuchungen von Streintz fortgesetzt und die Messungen auf das ganze mögliche Konzentrationsgebiet ausgedehnt. Zu diesem Zweck wurde eine kleine, aus chemisch reinen Materialien hergestellte Zelle mit Säuren verschiedener Konzentration gefüllt und die elektromotorische Kraft bei $0^0$ und $24^0$ C. bestimmt, nachdem die Zelle sich 6 Stunden auf der betreffenden Temperatur befunden hatte und die Spannung sich nicht mehr veränderte. Durch eine nach jeder Messung ausgeführte Titration der Accumulatorsäure wurde geprüft, ob sich die Konzentration durch freiwillige Entladung geändert hatte. War dies der Fall (was bei den sehr verdünnten Säuren unvermeidlich ist), so wurde die Messung bei $0^0$ C. mittels des bei dieser Temperatur genau bekannten Säurekoeffizienten korrigiert.

Die Resultate enthält Fig. 4.

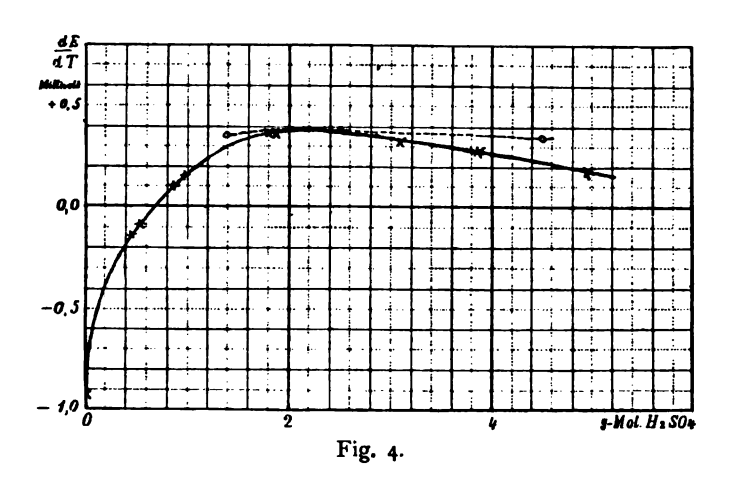



Fig. 4.

Der Gleichung (45) entsprechend fällt der Temperaturkoeffizient unterhalb $c = 2$ schnell herab. Bei einer Säurekonzentration von 0,70 g-Mol $H_2SO_4$ pro Liter wird die elektromotorische Kraft unabhängig von der Temperatur und nimmt bei sehr verdünnten Säuren mit steigender Temperatur stark ab. Der Temperaturkoeffizient besitzt also je nach der Säuredichte sowohl positive, wie negative Werte. Das von Streintz aufgefundene Maximum des Temperatureinflusses kommt auch in den obigen Messungen klar zum Ausdruck. Die absoluten Werte des Temperaturkoeffizienten sind jedoch teilweise erheblich grösser als die von Streintz gefundenen (Tab. 12), was sich dadurch erklärt, dass Streintz die Messung direkt nach der Erwärmung vornahm, während die obigen Werte erhalten wurden, nachdem die Zelle sich längere Zeit auf der betreffenden Temperatur befunden hatte.

Berechnet man mittels Gleichung (44) aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure die Veränderung des Temperaturkoeffizienten bei kon-

zentrierteren Säuren, so erhält man die punktiert gezeichnete Kurve. Das Maximum des Temperaturkoeffizienten ist auch hier deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Konzentration fallen jedoch die berechneten Werte erheblich langsamer ab als die gemessenen, was sehr wahrscheinlich dadurch verursacht wird, dass der direkte Säureangriff auf den Bleischwamm mit zunehmender Temperatur stark ansteigt und daher die bei höherer Temperatur gemessenen elektromotorischen Kräfte zu klein ausfallen. Die in Fig. 4 wiedergegebenen Messungen lassen auch einige Schlüsse betreffs der thermischen Vorgänge im Accumulator zu. Während eine mit Säure von der gebräuchlichen Dichte (1,15) gefüllte Zelle sich dem positiven Temperaturkoeffizienten entsprechend bei Ladung erwärmt und bei Entladung abkühlt, wie dies die kalorimetrischen Messungen von Streintz (Kap. II) erwiesen haben, arbeitet dagegen ein Accumulator mit Säure, deren Dichte unter 1,044 liegt, bei Ladung unter Wärmeabsorption und bei Entladung unter Wärmeentwicklung. Bei einer Säurekonzentration von 0,70 g-Mol $H_2SO_4$ pro Liter wird Wärme von der Umgebung weder aufgenommen, noch an diese abgegeben.

Bestimmt man die Wärmeentwicklung in einer arbeitenden Zelle, die sogenannte sekundäre Wärme, so lässt sich daraus der Temperaturkoeffizient berechnen. Leider sind derartige Messungen bei Verwendung verdünnter Säuren noch nicht ausgeführt worden, für konzentriertere Lösungen liegen jedoch einige Bestimmungen von Streintz vor, welche bereits in Kap. II erörtert wurden. Berechnet man aus den gemessenen sekundären Wärmen den Temperaturkoeffizienten, so erhält man die in Tabelle 13 enthaltenen Werte, welche in Anbetracht der vielen Fehler,

Tabelle 13.

| Säuredichte | Sek. Wärme Watt-sec. | $\frac{\partial E}{\partial T}$ (Millivolt) berechnet | gemessen Streintz | Verfasser |
|---|---|---|---|---|
| 1,155 | 0,094 | 0,35 | 0,33 | 0,36 |
| 1,153 | 0,089 | 0,32 | 0,32 | 0,37 |
| 1,237 | 0,046 | 0,17 | 0,15 | 0,25 |

denen derartige Messungen unterliegen, die obigen Bestimmungen des Temperaturkoeffizienten ausreichend genau bestätigen.

Streintz fand, wie erwähnt, dass die elektromotorische Kraft eine lineare Funktion der Temperatur ist. Das Gleiche gilt auch noch für hoch verdünnte Säure, wie aus Fig. 5 zu ersehen ist, welche die Veränderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur bei einer Säurekonzentration von etwa 0,0005 g-Mol $H_2SO_4$ pro Liter darstellt. Ein Blick auf diese Figur zeigt gleichzeitig, dass man bei Verwendung sehr verdünnter

Säure aus dem Accumulator ein sehr wirksames Thermoelement machen kann, indem man zwei mit solcher Säure gefüllte Batterien gegeneinander schaltet und die eine auf einer niedrigen Temperatur von vielleicht 10° C., die andere dagegen auf einer höheren von z. B. 100° C. erhält. Man gewinnt dann eine beliebig verwendbare Spannung von 0,6 Volt pro Zelle. Ist die kalte Batterie entladen, so ist die warme aufgeladen und man braucht jetzt nur die erstere zu erwärmen und die letztere abzukühlen, um das System zu befähigen, auf Kosten der zugeführten Wärme von neuem wieder Strom zu liefern u. s. w. Selbstverständlich ist ein mit so verdünnter Säure gefüllter Accumulator kein technisch brauchbarer Apparat. Es ist jedoch wohl möglich, dass sich der hohe Temperaturkoeffizient auch mit einem geeigneten, praktisch verwendbaren Elektrolyten wird erzielen lassen. Das Bleisuperoxyd-Blei-Element wäre dann nicht nur ein vorzüglicher Accumulator, sondern gleichzeitig auch ein ausgezeichneter Stromgenerator, welcher die Dampfmaschine zur Elektrizitätserzeugung entbehrlich machen würde.

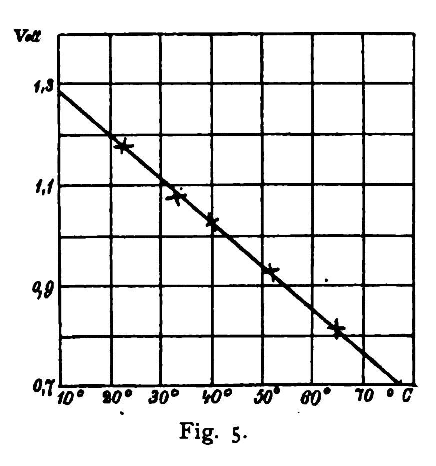


Fig. 5.

---

## VII.

# Einfluss des äusseren Druckes.

Der Einfluss des äusseren Druckes auf die elektromotorische Kraft des Accumulators ist nur sehr gering und daher praktisch ohne Bedeutung. Da jedoch häufig versucht worden ist, durch Anwendung starken Druckes die elektromotorische Kraft oder Kapazität künstlich zu steigern, so soll die einfache Rechnung hier ausgeführt werden, welche lehrt, dass man sich dabei auf falschem Wege befindet.

Um zunächst die Änderung der elektromotorischen Kraft zu ermitteln, welche sich durch Erhöhung des auf der Zelle lastenden Druckes herbeiführen lässt, wollen wir uns zwei Accumulatoren mit ihren Polen gegeneinander (die gleichnamigen Polen verbunden) geschaltet denken. Die Zellen seien bezüglich der Säuredichte, Temperatur u. s. w. vollkommen identisch, nur laste auf Accumulator 1 ein Druck $p_1$, auf Accumulator 2 dagegen ein grösserer Druck $p_2$. Ist nun die elektromotorische

Kraft des Accumulators 2 ($E_2$) grösser als diejenige des Accumulators 1 ($E_1$), so können wir den gegeneinander geschalteten Zellen elektrischen Strom (Energie) entnehmen, welcher erzeugt wird durch die Differenz der elektromotorischen Kräfte ($E_2 - E_1$). Lassen wir den Schliessungskreis eine Strommenge von 96540 Coulomb passieren, die dem Umsatz von $^1/_2$ g-Mol Pb und $PbO_2$ entspricht, so erhalten wir im äusseren Kreise eine beliebig verwendbare Arbeit von:

$$A_1 = 96540\ (E_2 - E_1)\ \text{Voltcoulomb.}$$

Hierbei wird Accumulator 2 entladen und Accumulator 1 mit derselben Strommenge aufgeladen; es werden mithin in Accumulator 2 dieselben chemischen Stoffe verbraucht bezw. gebildet, welche in Accumulator 1 gebildet bezw. verbraucht werden. Wir können daher den Anfangszustand der Zellen leicht wieder herstellen, indem wir die in Accumulator 1 gebildeten $^1/_2$ g-Mol Pb, $^1/_2$ g-Mol $PbO_2$ und 1 g-Mol $H_2SO_4$ nach Accumulator 2 bringen und die dort gebildeten 1 g-Mol $PbSO_4$ und 1 g-Mol $H_2O$ nach Accumulator 1 schaffen (z. B. durch isotherme Destillation, Osmose u. dergl.), was ohne den geringsten Arbeitsaufwand möglich ist, da die Stoffe sich in beiden Zellen in gleicher Konzentration befinden sollen. Die Arbeit der bei Stromlieferung sich abspielenden chemischen Reaktionen ist daher in Summa Null und es bleibt als Äquivalent für die gewonnene elektrische Energie nur die Arbeit übrig, welche der äussere Druck in den Zellen geleistet hat.

Bezeichnen wir mit $\varDelta v$ die Volumenänderung, welche bei dem Umsatz von $^1/_2$ g-Mol aktiver Masse im Accumulator stattfindet, so wird in Accumulator 2 eine Arbeit von $p_2 \varDelta v$ gewonnen, in Accumulator 1 dagegen eine Arbeit von $p_1 \varDelta v$ verbraucht. Wird $v$ in Litern, $p$ in Atmosphären gemessen, so ist die vom äusseren Druck zur Stromerzeugung aufgewandte Arbeit:

$$A_2 = (p_2 - p_1)\, \varDelta v\ \text{Literatmosphären.}$$

Da nun eine Literatmosphäre äquivalent 101,3 Voltcoulomb ist, so folgt:

$$A_2 = 101{,}3\, (p_2 - p_1)\, \varDelta v\ \text{Voltcoulomb}$$

und die Gleichung der elektrischen und mechanischen Energie ergiebt ($A_1 = A_2$)

$$E_2 - E_1 = 1{,}04 \cdot 10^{-3}\, (p_2 - p_1)\, \varDelta v\ \text{Volt.} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (46)$$

Es ist noch die Volumenänderung $\varDelta v$ zu berechnen. Die Dichten und Volumina der in Frage kommenden Stoffe sind in Tabelle 14 angegeben.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich das Volumen der aktiven Stoffe vor der Reaktion (Stromentnahme) zu 58,37 ccm und nach der Reaktion zu 66,7 ccm, die Volumenänderung beträgt daher:

$$\varDelta v = -8{,}3 \cdot 10^{-3}\ \text{Liter.}$$

Bei der Entladung des Accumulators findet also ein Wachsen des Volumens, bei Ladung dagegen eine Verringerung desselben statt, und zwar beträgt die Änderung pro Amp.-Stunde 0,3 ccm.

Tabelle 14.

| | Dichte | Volumen von | ccm |
|---|---|---|---|
| Pb | 11,38 | ½ g-Mol | 9,10 |
| $PbO_2$ | 8,91 | " " | 13,41 |
| $PbSO_4$ | 6,23 | 1 g-Mol | 48,7 |
| $H_2SO_4$ | 2,73[1]) | " " | 35,86 |
| $H_2O$ | 1,00 | " " | 18 |

Die spezifischen Gewichte der in obiger Tabelle enthaltenen Stoffe variieren ziemlich stark, so dass die Berechnung von $\varDelta v$ etwas fehlerhaft wird. Ich habe daher für 20 prozentige Säure die Volumenänderung bei Stromentnahme direkt gemessen, indem ich einen kleinen Accumulator (Fig. 6) in ein Glasgefäss einschloss und an einem kalibrierten Rohr $R$ die Volumenzunahme ablas, welche nach Entnahme von 1 Amp.-Std. in der Zelle eintrat. Während des Versuches befand sich der Apparat in einem grossen Wasserbad von konstanter Temperatur. Es ergab sich eine Volumenzunahme von 0,42 ccm pro entladene Amp.-Std. Der genauere Wert von $\varDelta v$ beträgt daher:

$$\varDelta v = -11 \cdot 10^{-3} \text{ Liter.}$$

Fügt man diesen Wert in obige Gleichung ein, so wird:

$$E_2 - E_1 = -11{,}4 \cdot 10^{-6} (p_2 - p_1) \text{ Volt} \quad . \quad (47)$$

Eine Erhöhung des äusseren Druckes bewirkt mithin keine Steigerung, sondern eine Abnahme der elektromotorischen Kraft, und zwar von 0,0011 Volt pro 100 Atmosphären Drucksteigerung. Die Änderung der elektromotorischen Kraft durch Druck ist von Gilbault[2]) für verschiedene galvanische Elemente gemessen worden. Für den Accumulator ergab sich in guter Übereinstimmung mit obiger Berechnung bei Verwendung 8,8 prozentiger Säure eine Abnahme der elektromotorischen Kraft von 0,0012 Volt pro 100 Atmosphären Druckerhöhung.

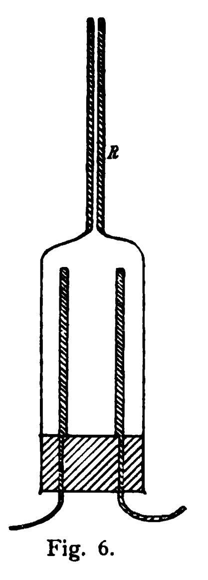


Fig. 6.

1) Dieser Wert stellt die scheinbare Dichte der Schwefelsäure in 20 prozentiger Lösung dar; er ist so hoch, da beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser eine starke Volumenkontraktion stattfindet.

2) Compt. rend. 113 p. 465, 1891.

Während der Druck die elektromotorische Kraft nachteilig beeinflusst, wirkt derselbe auf die Kapazität einer Zelle günstig ein, indem das Auftreten der Gasentwicklung beim Laden ein wenig verzögert wird und die Zelle daher eine grössere Strommenge aufnimmt.

Nun werden jedoch im kochenden Accumulator die Gase ohnehin unter einem ausserordentlich hohen Druck entwickelt, es ist daher auch der Einfluss einer Druckerhöhung auf die Kapazität einer Zelle ebenfalls verschwindend klein und ohne jede praktische Bedeutung.

## VIII.

## Verhalten bei Ladung und Entladung.

In den vorigen Kapiteln haben wir die Veränderungen der elektromotorischen Kraft behandelt, welche durch verschiedene äussere Einflüsse hervorgebracht wird. Alle diese Betrachtungen bezogen sich auf den stromlosen Zustand des Accumulators, und es bleiben jetzt noch die Variationen der elektrischen Grössen zu erörtern, welche bei Stromlieferung in der Zelle auftreten.

Für die Arbeit, die ein Accumulator im äusseren Stromkreise zu leisten vermag, ist ausser der Kapazität die Spannung an den Polen der geschlossenen Zelle, die sogenannte Klemmenspannung, massgebend.

Dieselbe ist bekanntlich nach dem Ohm'schen Gesetz gegeben bei Ladung zu:

$$K = E + J \cdot W \quad \text{. . . . . . . . .} \quad (48)$$

und bei Entladung zu

$$K' = E - J \cdot W \quad \text{. . . . . . . . .} \quad (49)$$

wenn wir mit $E$ die elektromotorische Kraft der Zelle, mit $W$ den inneren Widerstand derselben und mit $J$ die Stromstärke bezeichnen. Hält man die Stromstärke auf einen konstanten Wert und misst in kurzen Zeitabschnitten die Klemmenspannung der Zelle, so erhält man Kurven von der in Fig. 7 wiedergegebenen Gestalt. Die Klemmenspannung steigt in den ersten Minuten der Ladung von dem der elektromotorischen Kraft zukommenden Wert von 2,0 Volt schnell auf etwa 2,1 Volt an, nimmt dann während des grössten Teiles der Ladung langsam und ganz gleichförmig zu, um am Schluss derselben schnell auf 2,5 — 2,7 Volt anzusteigen. Zur Zeit der schnellen Spannungsanstiege beginnt die Zelle Gas zu entwickeln und die Klemmenspannung ändert sich nur ganz unwesentlich. Unterbricht man jetzt den Strom und überlässt den geladenen Accumulator der Ruhe, so fällt die Spannung zuerst schnell, später langsam im Verlauf von einigen Stunden auf den Wert der elektromotorischen

Kraft, welcher der vorhandenen Säuredichte entspricht. Wird die Zelle jetzt entladen, so beobachtet man einen weiteren schnellen Spannungsabfall bis auf etwa 1,9 Volt; von hierab sinkt die Spannung allmählich auf ca. 1,85 Volt und fällt dann immer schneller bis auf Null herab. Die in Fig. 7 wiedergegebenen Werte beziehen sich auf ca. 20 prozentige Säure und normale Stromdichte von ca. 0,005 Amp. pro qcm. Elektrodenfläche. Bei höherer Stromdichte vergrössert sich der Abstand zwischen Lade- und Entladekurve, auch werden die geraden Teile der Kurven stärker gegen die Abscissenaxe geneigt. Bei Elementen mit dünner ak-

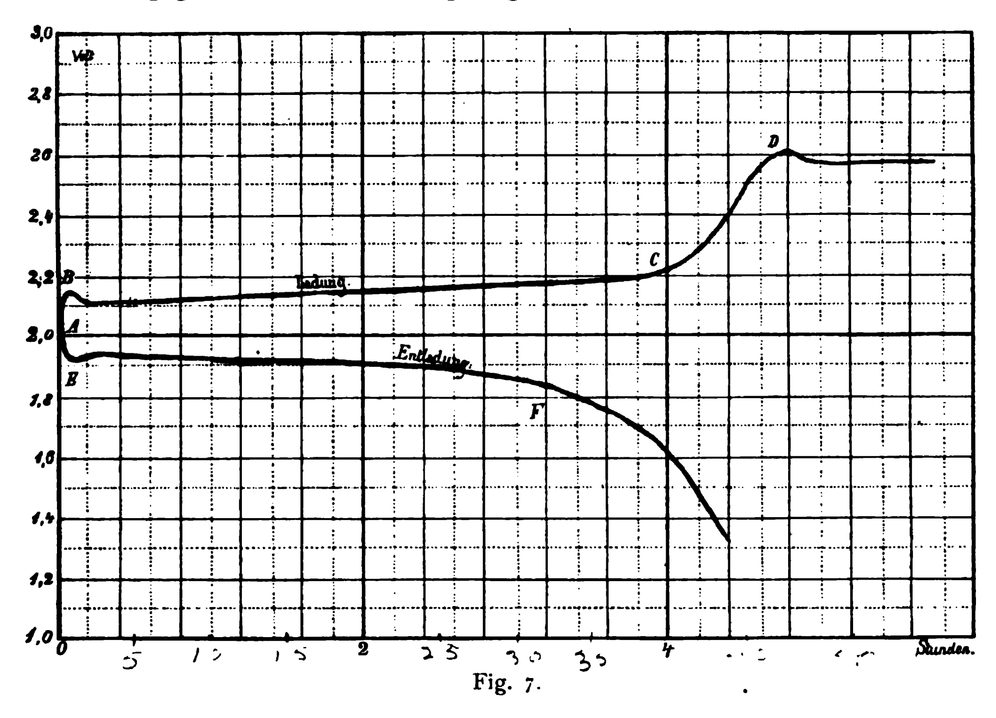



Fig. 7.

tiver Schicht (Planté-Zellen u. dgl.) werden die Biegungen der Kurven schärfer ausgeprägt, bei solchen mit dicken Platten sind sie dagegen mehr abgerundet als in Fig. 7. Der Charakter der Kurven bleibt jedoch unverändert.

Fig. 7 zeigt, dass die Klemmenspannung bei der Ladung um mehrere Zehntel Volt höher ist als bei der Entladung, wodurch der mit der Aufspeicherung im Accumulator stets verbundene Energieverlust von 20 bis 30 Prozent herbeigeführt wird. Naheliegend ist es diesen Unterschied der $K$-Werte dem Spannungsverlust in der Zelle ($J \cdot W$) zuzuschreiben. Nun beträgt jedoch der innere Widerstand selbst bei den kleinsten gebräuchlichen Zellen im stromlosen Zustand nicht mehr als einige hundertstel Ohm, man müsste daher zur Erklärung des grossen Spannungsverlustes ein Anwachsen des Widerstandes bei Stromdurchgang auf den 20 bis 40fachen

Betrag annehmen. Derartige Widerstandsänderungen würden sich aber bequem mit Telephon und Wechselstrom beobachten lassen. Die Messungen von Häberlein[1]), welcher diese Verhältnisse zuerst eingehend untersucht hat, zeigten jedoch, dass eine derartige Widerstandszunahme nicht stattfindet. Der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung kann daher nur durch eine Veränderung der elektromotorischen Kraft ($E$), d. h. durch eine Polarisation der Elektroden herbeigeführt werden. Für die Ursache dieser Polarisation sind die verschiedensten Ansichten geäussert worden; Häberlein nahm eine Gaspolarisation an, von anderen Forschern (Gladstone, Hibbert, Schoop) ist ein Mangel an aktiver Masse oder Säure, vermutet worden; neuere Theorieen (Darrieus, Elbs) suchten dieselbe durch Annahme verschiedener, mit ungleicher Energieänderung verlaufender chemischer Prozesse bei Ladung und Entladung zu erklären. Die Annahme einer Gaspolarisation erscheint unhaltbar, da bei einer Spannung von 2 Volt sich im Accumulator keine Gase zu bilden vermögen, desgleichen ist auch ein Mangel an aktiver Masse ausgeschlossen, da der Spannungsabfall bereits bei Beginn der Entladung auftritt, wo wirksame Masse in grossem Überschuss vorhanden ist. Die Annahme eines mit grösserer Energieänderung verbundenen Ladeprozesses wird in folgendem Kapitel widerlegt werden. Es bleibt mithin als Ursache für den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung nur das Auftreten von Konzentrationsverschiedenheiten der Säure und teilweise auch der gelösten Salze in der Plattensubstanz übrig. In der That lässt sich auch, wie die folgenden Zeilen lehren werden, das gesamte Verhalten des Accumulators bei Ladung und Entladung durch diese Annahme auf das beste erklären.

Dass starke Konzentrationsänderungen der Säure an den Elektroden auftreten werden, ist sehr begreiflich, da an beiden Polen die wirksame Substanz als poröse, schwammige Masse zugegen ist und daher die bei der Ladung nach Gleichung (1) an beiden Polen frei werdende Schwefelsäure nur langsam nach aussen treten kann, so dass die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz ansteigen muss. Bekanntlich sieht man ja auch bei der Ladung eines Accumulators Schlieren von dichterer Säure an den Elektrodenplatten herabfliessen. Umgekehrt wird bei der Entladung die Konzentration der Säure in der Elektrodenmasse fallen. Da nun durch die in Kapitel IV enthaltenen Messungen und Rechnungen bewiesen ist, dass die elektromotorische Kraft mit der Säurekonzentration stark ansteigt, so wird es begreiflich, dass die Ladespannung um einige Zehntel Volt höher liegt als die Entladespannung. Zur Erklärung des Unterschiedes zwischen Lade- und Entladespannung braucht man übrigens durchaus keine besonders grossen Konzentrationsänderungen anzunehmen.

1) Wied. Ann. 31, p. 393, 1887.

Bei den gebräuchlichen Stromdichten liegt die mittlere elektromotorische Kraft bei der Ladung um etwa 0,08 Volt höher, bei der Entladung um etwa den gleichen Betrag niedriger, als der vorhandenen Säuredichte entspricht; nach Tabelle 5 ist daher die Konzentration der Säure in der Elektrodensubstanz bei der Ladung um ca. 10 Proz. $H_2SO_4$ höher und bei der Entladung um etwa gleich viel niedriger, als ausserhalb. Die Konzentration der Säure innerhalb der aktiven Masse steigt also bei der normalen Ladung von 20 Proz. auf etwa 30 Proz. an und fällt bei der Entladung auf 10 Proz. herab. Selbstverständlich nimmt bei grösseren Stromdichten die Verarmung bezw. Anreicherung der Elektrodensäure gleichfalls grössere Beträge an, was ein stärkeres Abfallen der Entladespannung und ein vermehrtes Ansteigen der Ladespannung zur Folge hat.

Die Thatsache, dass die im arbeitenden Accumulator auftretende Polarisation vorzüglich durch Konzentrationsänderungen der Säure und nur in geringem Betrage durch einen Mangel bezw. Anreicherung an den übrigen Ionen ($\overset{--}{PbO_2}$, $\overset{++}{Pb}$) verursacht wird, kann man durch Messung der Klemmenspannung bei verschiedenen Säuredichten erweisen. Bei verdünnterer Säure wird natürlich die Konzentrationsabnahme bei gleicher Entladestromstärke in verstärktem Masse auftreten und daher eine grössere Polarisation des Accumulators eintreten.

Eine kleine Zelle, welche mit der hohen Stromdichte von 0,01 Amp. pro qcm entladen wurde, ergab z. B. bei einer Säuredichte von 1,18 (25 % $H_2SO_4$) eine elektromotorische Kraft im offenen Zustand von 2,02 Volt und eine mittlere Entladespannung von 1,80 Volt, die Polarisation betrug also ca. 0,22 Volt. Bei einer Säuredichte von 1,06 (9 % $H_2SO_4$) betrug dagegen die elektromotorische Kraft 1,94 Volt, die mittlere Entladespannung 1,66 Volt und daher die Polarisation 0,28 Volt.

Man kann die an den Elektroden auftretenden starken Konzentrationsänderungen durch einen einfachen Vorlesungsversuch sehr gut demonstrieren. In einem aus planparallelen Glasplatten gebildeten flachen Troge[1]) von etwa $2 \times 4 \times 6{,}5$ cm Grösse werden zwei aus grösseren Platten geschnittene Elektrodenstreifen bis zu $^3/_4$ der Höhe eingehängt. Entwirft man von dieser kleinen Zelle mit Hilfe eines Projektionsapparates ein vergrössertes Bild, so sieht man bei Ladung mit ca. 0,3 Amp. längs der Elektroden und namentlich unterhalb derselben starke Schlieren von konzentrierter Säure herabfliessen. Bei Entladung steigen umgekehrt Schlieren verdünnter Säure längs der Elektroden auf. Auch die unten näher zu erörternde Thatsache, dass die Konzentrationsänderungen an der positiven Platte grösser sind als an der negativen, ist deutlich erkennbar. Wir wollen jetzt den Verlauf der Klemmenspannungskurven im einzelnen näher betrachten und zwar zunächst denjenigen der Ladekurve. (Fig. 7.)

1) Zu beziehen von Leybold's Nachf. Köln.

a) Ladekurve. Wird der Ladestrom eines Accumulators geschlossen, so wird sofort an beiden Elektroden aus dem Bleisulfat Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, die elektromotorische Kraft und Ladespannung steigen daher rapid an (Kurvenstück $AB$) und zwar solange bis der Konzentrationsunterschied gegen die äussere Säure so gross geworden ist, dass der Säureausgleich mit der Neubildung derselben Schritt zu halten vermag.

Bald nach dem ersten Ansteigen der Spannung fällt dieselbe meist wieder ein wenig. Diese eigentümliche Erscheinung ist sehr wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass jetzt die dünne zusammenhängende Sulfatschicht, welche sich während der Ruhe auf den Elektroden bildet, durch die Wirkung des Ladestromes zerstört wird, was eine Verminderung des inneren Widerstandes und daher nach Gleichung (48) ein Abfallen von $K$ zur Folge hat. Bei stark sulfatisierten Elektroden kann dieses erste Spannungsmaximum Beträge von mehreren Zehntel Volt annehmen.

Das langsame geradlinige Ansteigen während des grössten Teiles der Ladung (Kurvenstück $BC$) ist einerseits der Zunahme der Dichte der gesamten Säure und andererseits dem tieferen Eindringen der Stromlinien in die aktive Masse und der damit verbundenen grösseren Schwierigkeit des Säureausgleiches zuzuschreiben.

Gegen Schluss der Ladung beginnt die Spannung plötzlich ausserordentlich schnell auf 2,5—2,7 Volt anzusteigen (Kurvenstück $CD$) und gleichzeitig tritt an den Elektroden eine starke Gasentwicklung auf. Dieses starke Ansteigen der Spannung um 0,5 Volt kann natürlich nicht durch Konzentrierung der Säure verursacht sein, da in diesem Stadium der Ladung bereits fast alles der Stromwirkung zugängliche Sulfat umgewandelt und an Stelle der Schwefelsäurebildung eine Wasserzersetzung getreten ist.

Die Überspannung von 0,5 Volt dürfte vielmehr folgendermassen zustande kommen.[1] Während der Ladung ist an den Elektroden stets festes Bleisulfat in feiner Verteilung zugegen, die Säure wird daher an Sulfat nahezu gesättigt erhalten. Am Schlusse der Ladung ist jedoch fast alles der Stromwirkung zugängliche feste Sulfat verbraucht und es wird daher das in Lösung befindliche Sulfat schnell herauselektrolysiert werden, wodurch die Konzentration der Bleiionen abnehmen und daher nach Gleichung [illegible] Seite [illegible] die elektromotorische Kraft stark ansteigen muss. Sehr bald ist jedoch die Bleilösung so stark verdünnt, dass die Arbeit zur Abscheidung von Blei [illegible] derjenigen gleich geworden ist, welche zur Bildung von Wasserstoffblasen an einer Bleifläche erforderlich ist. Von diesem Augenblick an wird nicht mehr Blei, sondern Wasserstoff ausgeschieden werden. Analoge Betrachtungen lassen sich auch bezüglich der Superoxydelektrode anstellen.

[1] [illegible]

Dass in der That eine Verminderung der Bleisulfatkonzentration eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft von mehreren Zehnteln Volt hervorrufen kann, beweisen Messungen von Streintz[1]), wonach die Potentialdifferenz einer oxydierten (und daher mit Sulfat bedeckten) Bleiplatte in Schwefelsäure gegen Zink 0,75 bis 0,77 Volt beträgt, einer blanken Bleiplatte dagegen nur 0,45 Volt. Die Potentialdifferenz gegen $PbO_2$ ist also bei einer fast sulfatfreien Platte um 0,3 Volt höher, als bei einer mit Sulfat bedeckten.

Wird der überladene Accumulator bei geöffnetem Strom der Ruhe überlassen, so wird aus dem Innern der Platte Bleisulfat, welches auch bei dem geladenen Element stets noch vorhanden ist, nachdiffundieren und dadurch bewirken, dass die elektromotorische Kraft schnell auf den normalen Betrag herabsinkt. Hat man durch lange Überladung alles auf der Elektrode befindliche Sulfat zersetzt, so bildet sich das Sulfat bei Öffnung des Stromes durch freiwillige Entladung von selbst zurück, was sich durch eine starke, kurz dauernde Wasserstoffentwicklung bei Öffnung des Ladestromes zu erkennen giebt. Man kann daher wohl als sicher annehmen, dass die hohe Spannung am Schlusse der Ladung durch das Auftreten einer Bleisulfatkonzentrationskette im Accumulator verursacht ist.

Bald nach dem Anschwellen der Spannung auf den Maximalwert von 2,5 bis 2,7 Volt (je nach der Stromdichte) fällt dieselbe wieder um mehrere hundertstel Volt (bei $D$ in Fig. 7); es rührt dies daher, dass jetzt durch die Gasentwicklung die in den Elektroden noch vorhandene konzentrierte Säure mit der äusseren Säure vermischt wird. Man kann diese Vermischung der Säure durch die Gasblasen sehr schön in dem oben beschriebenen Vorlesungsversuch direkt beobachten.

b) Entladungskurve (vergl. Fig. 7): Nach unserer Reaktionsgleichung (1) wird bei der Entladung die Säure zur Sulfatbildung verbraucht, die Säurekonzentration muss daher in unmittelbarer Nähe der Elektrode sinken und daher auch die Klemmenspannung fallen, (Kurvenstück $AE$). Bald darauf folgt ein (jedoch nicht immer vorhandenes) abgeflachtes Spannungsminimum (bei $E$), welches vielleicht durch die Bildung einer übersättigten Bleisulfatlösung herbeigeführt wird; es nimmt nämlich die Löslichkeit des Bleisulfates in 20 prozentiger Säure mit der Verdünnung merklich ab, so dass die Entstehung einer kurze Zeit dauernden Übersättigung bei Beginn der Entladung, wo noch wenig festes Bleisulfat vorhanden, sehr wohl möglich ist; mit einer Vergrösserung der Bleisulfatkonzentration ist aber eine Verminderung der elektromotorischen Kraft verbunden (Formel 13 auf Seite 26).

Das weitere allmähliche Abfallen der Klemmenspannung (Kurvenstück $EF$) im Verlaufe der Entladung ist durch die Abnahme der Säure-

1) Wied. Ann. 41, p. 97. 1890.

dichte im ganzen Accumulator, vor allem aber durch die zunehmende Schwierigkeit des Säuretransportes bei dem tieferen Eindringen der Stromwirkung in die aktive Masse verschuldet. Schliesslich vermag das Nachdringen der Säure mit der Elektrolyse nicht mehr Schritt zu halten, was bewirkt, dass die Klemmenspannung immer schneller sinkt. Der starke Abfall tritt natürlich um so eher ein, je grösser der Säureverbrauch ist, mit je stärkerem Strom der Accumulator entladen wird. Von einem Mangel an aktiver Masse kann bei dem Abfall der Entladespannung noch nicht die Rede sein, da man dem Accumulator mit schwächerem Strom noch längere Zeit Energie entnehmen kann.

Der Fortschritt der chemischen Veränderung der wirksamen Masse während Ladung und Entladung ist für die positive Elektrode von Ayrton, Lamb und Smith analytisch verfolgt worden. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Fig. 1 (Seite 4) wiedergegeben. Dieselben zeigen, dass bei der Ladung das ganze Sulfat zu Superoxyd oxydiert (und auch wohl zu Bleischwamm reduziert) wird, bei der Entladung dagegen selbst in den äusseren Schichten bei der langen Entladungszeit von 15 Stunden nur ca. 60 Proz. der aktiven Masse an der Stromlieferung teilnehmen; erst bei sehr schwachen Strömen wird die Elektrodenmasse gänzlich in Sulfat verwandelt.

Eine sehr interessante Beobachtung haben Gladstone und Tribe bei der Entladung von Planté-Zellen mit starkem Strom wahrgenommen. Die negative Elektrode zeigte sich nach einer derartigen schnellen Entladung mit einem dunklen Überzuge bedeckt, und die Analyse ergab, dass der Bleischwamm nicht nur in Sulfat, sondern teilweise sogar in Superoxyd verwandelt war.

Gladstone und Tribe haben eine Erklärung für diese Erscheinung nicht gegeben, dieselbe ist jedoch im höchsten Grade überraschend, denn die bei der Umwandlung von Superoxyd in Sulfat an der positiven Elektrode frei werdende Energie kann bei den stets vorhandenen Spannungsverlusten unmöglich ausreichen, an der anderen Elektrode umgekehrt aus Sulfat Superoxyd zurückzubilden.

Diese Beobachtung von Gladstone und Tribe erklärt sich jedoch ebenfalls in einfachster Weise durch die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen.

Bei Planté-Zellen ist fast immer die Kapazität der Superoxydelektrode bedeutend grösser als diejenige der Bleischwammelektrode, bei der Entladung kann daher die Konzentrationsabnahme der Säure an der letzteren erheblich grössere Beträge annehmen als an der ersteren. Am Schlusse der Ladung befindet sich daher in der Zelle eine Superoxydkonzentrationskette von der auf Seite 46 (unten) besprochenen Art, in welcher mit einer Kraft von mehreren Zehnteln Volt (Tabelle 9)

in der konzentrierten Lösung das Superoxyd in Sulfat, in der verdünnten dagegen das Sulfat in Superoxyd verwandelt wird. Bei der schnellen Entladung einer Planté-Zelle, deren positive Elektrode eine geringe, die negative Elektrode dagegen eine grosse Kapazität besitzt, wird man aus analogen Gründen sehr wahrscheinlich eine teilweise Reduktion des Superoxydes bis zu Bleischwamm beobachten können.

---

IX.

## Die Reversibilität.

Das im vorigen Abschnitt wiedergegebene Verhalten bei Ladung und Entladung zeigt deutlich, dass der im arbeitenden Accumulator auftretende Energieverlust, welcher sich durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung zu erkennen giebt, durch das Entstehen von Konzentrationsänderungen des Elektrolyten in der wirksamen Masse bedingt ist. Es bleibt noch zu erweisen, dass dies für den gesamten Energieverlust zutrifft und nicht etwa ein Teil desselben durch einen mit höherer Zersetzungsspannung verlaufenden Ladeprozess herbeige-

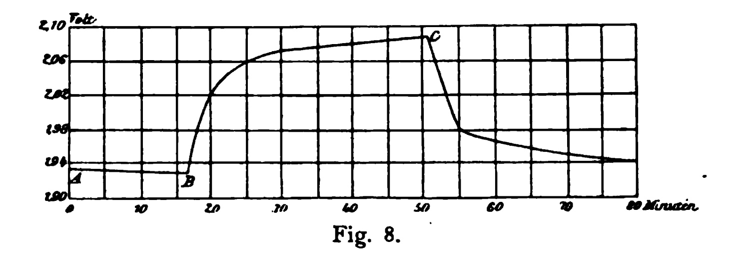


Fig. 8.

führt wird, wie von neueren Theorieen mehrfach angenommen wurde. Diese Frage kann man leicht dadurch entscheiden, dass man schnell von Ladung zur Entladung übergeht und die Spannungskurve aufnimmt. Im zweiten Falle müsste sich die Spannung mit dem Stromwechsel sprungweise ändern, im ersten Falle wird hierzu jedoch eine gewisse Zeit und Strommenge erforderlich sein, da das vorhandene Konzentrationsgefälle sich erst ausgleichen und ein entgegengesetztes sich ausbilden muss. Ein diesbezüglicher, an einem kleinen Accumulator vorgenommener Versuch, ist in Fig. 8 angegeben.

Die Ladungen und Entladungen geschahen im halb entladenen Zustande des Accumulators und wurden mit konstanter (normaler) Stromstärke ausgeführt. Die Zeit ist als Abscisse und die Spannung als Ordinate aufgetragen nach Abzug des durch den inneren Widerstand ver-

ursachten Spannungsverlustes von 0,05 Volt, einem Widerstande von 0;025 $\Omega$ entsprechend.[1])

*A B* stellt das mittlere Stück einer normalen Entladungskurve dar. Bei *B* wurde die Stromrichtung im Accumulator durch eine Wippe schnell gewechselt. Wie die Fig. 8 zeigt, stieg die Gegenspannung des Accumulators nicht plötzlich, sondern allmählich nach Durchgang von etwa 10 Amp.-Min. auf den der Ladung zukommenden Wert. Bei *C* wurde die Wippe wieder auf Entladung umgelegt, wodurch die Spannung allmählich nach Durchgang einer etwa gleichen Elektricitätsmenge wie oben auf den geringeren Entladungsbetrag herabsank. Ausser diesen Kurven spricht für die Annahme einer Konzentrationskraft und gegen einen veränderten elektrolytischen Prozess die bekannte Thatsache, dass der

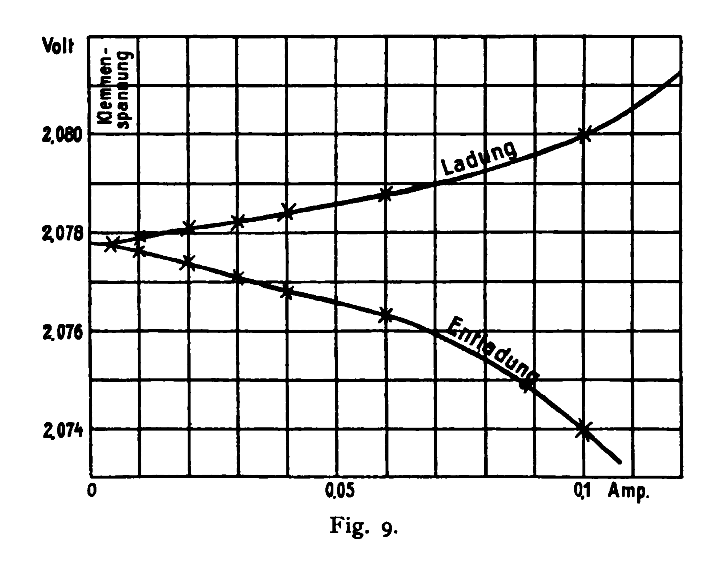



Fig. 9.

Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung mit zunehmender Stromstärke ansteigt und bei abnehmender Stromstärke mit dieser zugleich gegen Null konvergiert. Fig. 9 giebt Messungen wieder, welche dies auf das vortrefflichste bestätigen; und zwar ist als Abscisse die Lade- bezw. Entladestromstärke, als Ordinate die Lade- und Entladespannung aufgetragen. Die Messungen wurden an einem grossen Accumulator von ca. 200 Amp.-Std. Kapazität der Watt-Acc.-Werke (Berlin) ausgeführt, welcher 6 positive und 7 negative Platten von 4 mm Stärke und $28 \times 17$ cm Grösse enthielt, die sich in einem Abstand von je 10 mm befanden. Der innere Widerstand berechnet sich aus der Leitfähigkeit

1) Nach den Messungen von Haagn (Zeitschr. f. Elektrochem. 1897) beträgt der Widerstand eines etwa gleichen und mit gleicher Säure gefüllten Accumulators 0,013 $\Omega$, dieser Beweis ist daher nur für $^9/_{10}$ des ganzen Spannungsunterschiedes als streng zu betrachten

der verwandten Säure (25 Proz.) zu 0,00025 Ohm. Die Spannungsverluste durch den inneren Widerstand betragen daher bei obigen Stromstärken ungefähr 0,00003 Volt, sind also ganz verschwindend klein. Wie Fig. 9 zeigt, ist bei einer solchen grossen Zelle der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung bereits bei einer Stromstärke von 0,1 Amp. (Stromdichte 0,0017 Amp./qdm) auf 0,006 Volt, also auf 0,3 Prozent der gesamten Spannung gesunken. Bei einem Strom von 0,01 Amp. beträgt der Energieverlust nur mehr 0,0002 Volt, der Accumulator ist also bis auf 0,1 Promille reversibel.

Geht man mit der Stromdichte noch weiter herunter, so ist bald ein Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung gar nicht mehr nachzuweisen. Es unterliegt daher keinem Zweifel, dass der gesamte im arbeitenden Accumulator auftretende Energieverlust[1]) nur durch die Entstehung von Konzentrationsänderungen in der wirksamen Masse und nicht durch einen veränderten chemischen Prozess bei der Ladung verursacht ist. Es steht dies Resultat in bester Übereinstimmung mit dem oben geführten thermodynamischen Beweis der vollkommenen Reversibilität des Accumulators bei schwachen Strömen.

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, wie sich die durch die Konzentrationspolarisation bedingte Irreversibilität auf die beiden Elektroden verteilt, welche von beiden Elektroden die Hauptschuld an dem Energieverlust trägt. Der auf Seite 61 beschriebene Vorlesungsversuch lehrte bereits, dass hieran beide Elektroden beteiligt sind. Ferner ist von vornherein zu vermuten, dass die Konzentrationsänderungen an der positiven Platte wegen geringerer Porosität der wirksamen Masse grösser sein werden. Es nimmt nämlich 1 g-Mol $PbSO_4$ (303 g) ein Volumen von 48,7 ccm, 1 g-Mol $PbO_2$ (239 g) ein Volumen von 26,8 ccm, 1 g-Mol Pb (207 g) dagegen nur ein solches von 18,2 ccm ein. Die Porosität des Bleischwammes ist daher ca. 1,4 mal grösser als des aus gleicher Paste (Sulfat) gebildeten Superoxydes. Ausserdem werden an der Superoxydelektrode die Konzentrationsänderungen noch vergrössert, weil dort nicht nur, wie an der Bleischwammelektrode, Schwefelsäure verbraucht wird, sondern auch Wasser entsteht, wodurch eine stärkere Verdünnung hervorgerufen wird. Bei einer genauen Berechnung hat man auch die durch die elektrolytische Überführung der Säure bewirkten Konzentrationsverschiebungen in Rechnung zu setzen. Die Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse verdankt man Mugdan[2]), welcher auch zuerst für verdünnte Lösungen die Forderungen der Theorie entwickelt hat. Einem Vortrag von Herrn Prof. Nernst entnehme ich folgende interessante Überführungsberechnung.

---

1) Von sekundären Verlusten wie Selbstentladung, Gasbildung u. dergl. abgesehen.

2) Zeitschr. f. Elektrochem. 1899. H. 23, p. 313,

Entnehmen wir einem Accumulator eine Strommenge von $2F$ ($F = 96540$ Coulomb), welche dem Verbrauch von 1 g-Mol Pb und $PbO_2$ entspricht, so werden dem Elektrolyten in der Nähe der Bleischwammplatte zur Sulfatbildung 1 Mol $SO_4$ entzogen, ausserdem wandern $2\mu$ H-Atome fort und $(1-\mu)$ Mol $SO_4$ hinzu, wenn wir mit $\mu$ die Hittorf'sche Überführungszahl des Kations $(\overset{+}{H})$ bezeichnen. Die gesamte Konzentrationsänderung an der Bleischwammelektrode beträgt daher:

$$-1\,SO_4 - 2\mu H + (1-\mu) SO_4 = -\mu \text{ Mol } H_2SO_4.$$

An der Superoxydelektrode ergeben sich folgende Konzentrationsänderungen. Zur Bildung des Sulfates wird gleichfalls 1 Mol $SO_4$ verbraucht, gleichzeitig werden 2 O-Atome des Superoxydes in die Lösung entsandt. Durch Überführung wandern $2\mu$ H-Atome hinzu und $(1-\mu)$ Mol $SO_4$ fort. Die gesamte Änderung beträgt daher:

$$-1\,SO_4 + 2\,O + 2\mu H - (1-\mu) SO_4 = 2\,H_2O - (2-\mu) \text{ Mol } H_2SO_4.$$

Die Überführungszahl $\mu$ der Schwefelsäure besitzt nach den Messungen von Hittorf bei der gebräuchlichen Säurekonzentration von 20 Proz. $H_2SO_4$ den Wert 0,81. Für diese Säuredichte beläuft sich daher der Säureverbrauch an der Bleischwammelektrode zu $-0{,}81$ Mol $H_2SO_4$ und an der Superoxydelektrode zu 2 Mol $H_2O - 1{,}19$ Mol $H_2SO_4$, welche letztere Änderung an Wasser und Säure gleichbedeutend ist mit einer alleinigen Säureänderung von $-1{,}28$ Mol $H_2SO_4$. Obgleich die Überführung die Konzentration an der Bleischwammelektrode zu vermindern und an der Superoxydelektrode zu erhöhen strebt, ist dennoch die Konzentrationsabnahme an der letzteren infolge der Wasserbildung erheblich (ca. 1,6 mal) grösser. Ausserdem bewirkt, wie erwähnt, auch die geringere Porosität des Superoxydes eine stärkere Erschöpfung der Säure an dieser Elektrode.

Nun hatten wir in Kapitel V (Seite 47) für die Änderungen der einzelnen Elektrodenpotentiale ($\varepsilon_2$ und $\varepsilon_1$) infolge Verdünnung der Säure die Gleichung erhalten:

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = \left(1{,}47 + \frac{2{,}47}{n}\right) \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n},$$

worin $n$ die Anzahl g-Mol Wasser bedeuten, welche in der Säurelösung pro g-Mol $H_2SO_4$ enthalten sind. Für die gebräuchliche Säuredichte von 1,15 ist $n = 20$, und daher:

$$\frac{\partial \varepsilon_2}{\partial n} = 1{,}6 \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial n},$$

d. h. das Potential der Superoxydelektrode nimmt mit der Verdünnung der Säure 1,6 mal stärker ab als dasjenige der Bleielektrode.

Die gleiche Konzentrationsänderung bewirkt mithin an der Superoxydelektrode eine 1,6 mal grössere Polarisation als an der Bleielektrode. Aus allem diesen geht hervor, dass die Reversibilität der Superoxydelektrode erheblich geringer sein wird als diejenige der Bleielektrode. Messungen über die Reversibilität der einzelnen Elektroden sind zuerst von Streintz ausgeführt worden. In einer Tudor-Zelle von ca. 50 Amp.-Std. Kapazität wurden während der Ladung und Entladung mit 6 Amp. die Potentiale der einzelnen Elektroden gegen eine

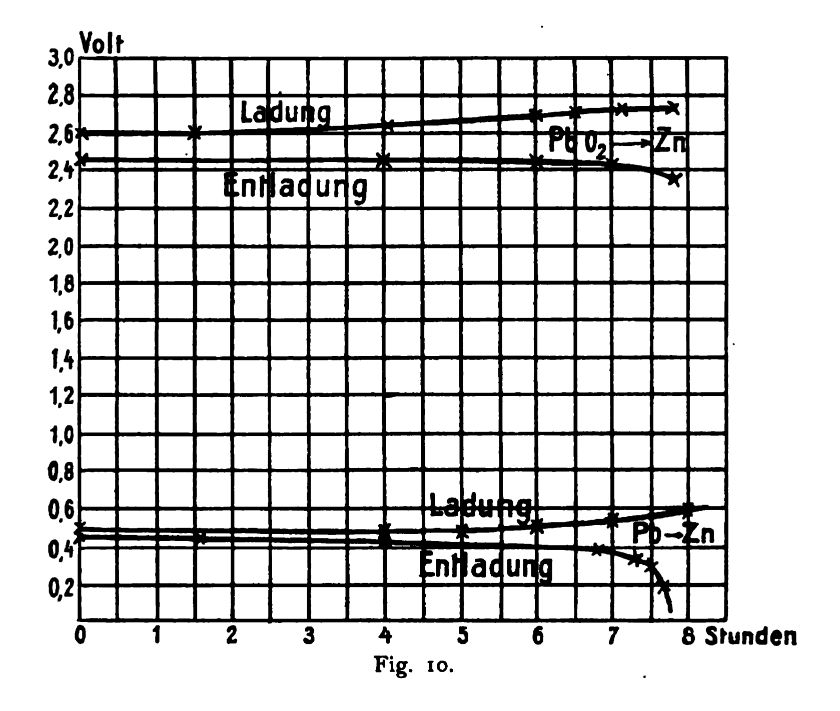


Fig. 10.

in gleicher Säure befindliche Zinkelektrode gemessen; es ergaben sich so die in Fig. 10 wiedergegebenen Werte.

Dieselben zeigen, dass in der That der Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung bei der Superoxydelektrode erheblich grösser ist als bei der Bleischwammelektrode. Genaue quantitative Verhältnisse sind natürlich bei so komplizierten Diffusionsvorgängen nicht zu erwarten.

Kürzlich sind auch von Mugdan[1]) die Polarisationen der einzelnen Elektroden während der Ladung und Entladung untersucht worden. Eine positive und eine negative Gitterplatte, welche beide aus ganz gleich dimensionierten und mit der gleichen Menge Blei gefüllten Gittern gebildet waren, wurden zwischen grösseren Platten geladen und ent-

1) l. c. p. 320.

laden. Während des Stromdurchganges wurde die positive Platte gegen ein stromloses Superoxydplättchen und die negative Elektrode gegen ein stromloses Bleischwammplättchen gemessen. Wie Fig. 11 zeigt, ist auch hier die Polarisation der positiven Elektrode weit grösser als diejenige der negativen Elektrode. Sehr auffallend ist es jedoch, dass der Unterschied der Polarisationen bei der Ladung erheblich grösser ist als bei der Entladung. Vielleicht ist diese Erscheinung dadurch verursacht, dass die Neubildung der an der positiven Elektrode während

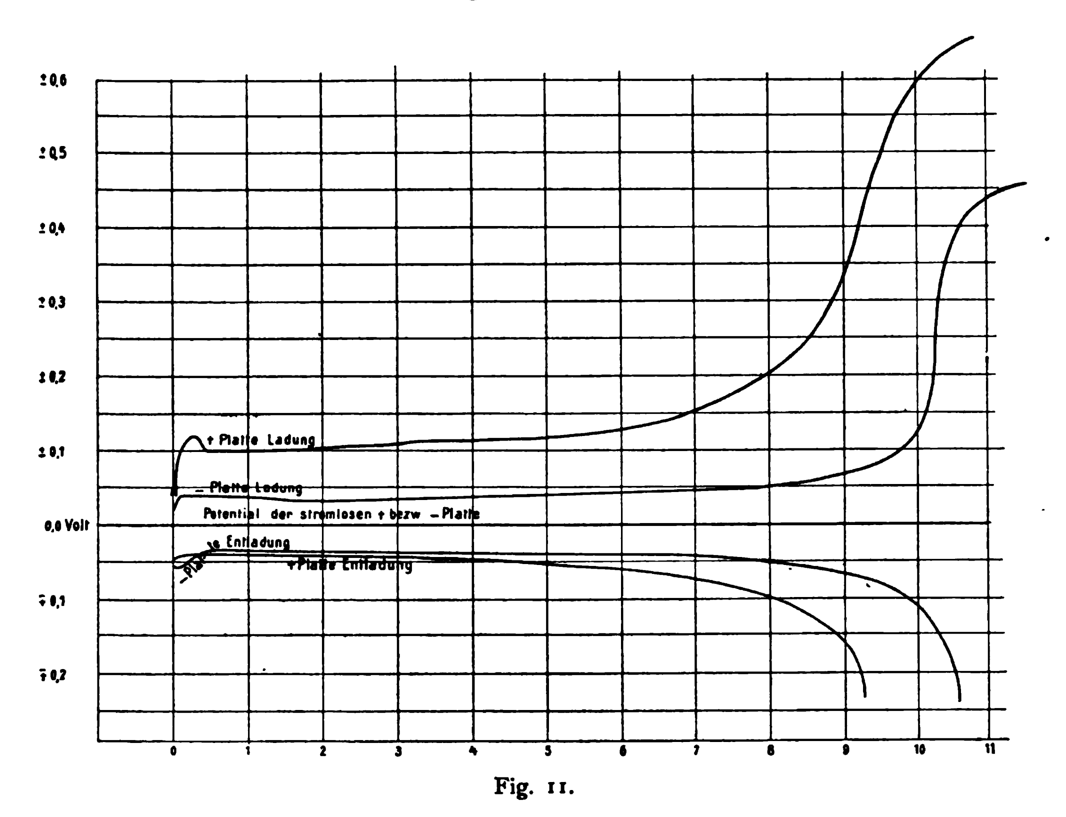



Fig. 11.

der Ladung ausgefällten $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$-Ionen (Seite 23) bei der ausserordentlich geringen Konzentration dieser Ionen (vergleiche Seite 25) nicht mit hinreichender Geschwindigkeit erfolgt, so dass eine merkliche Erschöpfung an diesen Ionen eintritt, womit der Liebenow'schen Theorie entsprechend (Gleichung 13) die Ladespannung ansteigen muss. Eine Entscheidung dieser sowohl theoretisch wie praktisch wichtigen Frage liesse sich wahrscheinlich durch Messung der Polarisation der Superoxydelektrode in Lösungen mit verschiedenem $\overline{Pb}\,\overline{O}_2$-Ionen-Gehalt herbeiführen.

Den obigen Messungen entsprechend sind von dem im Accumulator auftretenden Energieverlust ca. 60 bis 70 Proz. der Superoxydelektrode

und nur ca. 30 bis 40 Proz. der Bleischwammelektrode zuzuschreiben. Dieses trifft natürlich nur dann zu, wenn positive und negative Elektrode aus denselben Gittern und derselben Paste hergestellt sind und annährend die gleiche Kapazität besitzen.

In Zellen, welche dünne positive und dicke negative Platten enthalten oder bei denen die Kapazität der positiven Elektrode diejenige der negativen um das Mehrfache übertrifft, kann natürlich die Konzentrationspolarisation am Bleischwamm trotz der oben beschriebenen günstigeren Bedingungen dennoch grösser werden als am Superoxyd. Bei den in der Technik gebräuchlichen Formen dürften jedoch die obigen Verhältnisse annähernd zutreffen.

---

X.

# Vorgänge in der offenen Zelle.

a) Erholung. Entlädt man eine Zelle bis die Klemmenspannung abgefallen ist und unterbricht den Stromkreis, so beobachtet man an einem angeschalteten Voltmesser, dass die elektromotorische Kraft anfangs schnell, später langsamer im Verlauf von einigen Minuten wieder auf den Wert ansteigt, welcher der vorhandenen Säuredichte entspricht. Man hat diese Erscheinung mit „Erholung des Accumulators" bezeichnet, sie ähnelt vollkommen der Rückstandsbildung, welche man bei schneller Entladung von Kondensatoren wahrnimmt.

Wie aus den Darlegungen des vorigen Kapitels hervorgeht, rührt das Abfallen der elektromotorischen Kraft daher, dass der Elektrolyt im Innern der aktiven Masse an Säure verarmt; nach Unterbrechung des Stromes diffundiert bald von aussen Säure nach und bewirkt die Erscheinung der Erholung. Dass es sich hier lediglich um einen Diffusionsvorgang handelt beweist die Thatsache, dass sich der Verlauf der Erholung mit guter Annäherung aus dem Fick'schen Diffusionsgesetz[1]) berechnen lässt. Der Konzentrationszuwachs $dc$, welchen die Säure während des Zeitteilchens $dt$ erfährt, kann annähernd proportional der Differenz der Konzentration der Säure aussen ($c_a$) und der Säure innerhalb der Poren ($c_i$), sowie dem Porenquerschnitt $q$ und umgekehrt proportional der Porenlänge $l$ gesetzt werden. Es ist also:

$$dc = \text{konst.} \frac{(c_a - c_i)}{l} \, q \, dt.$$

1) Dasselbe besitzt für Elektrolyte bekanntlich nur annähernde Gültigkeit.

Da die Konzentration $c_a$ der äusseren Säure als konstant betrachtet werden kann und auch $q$ und $l$ unabhängig von der Zeit sind, so ist:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \text{konst.} - \text{konst. } c_i \quad \ldots \ldots \ldots \quad (50)$$

Nun steigt innerhalb des Konzentrationsgebietes von 5 bis 50 prozent. Säure die elektromotorische Kraft fast genau linear mit dem Säuregehalt an und es ist daher nach Gleichung 15 (Seite 28)

$$E = 1{,}850 + 0{,}00057\ c_i.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial E}{\partial t} = 0{,}00057 \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

und mit Berücksichtigung von Gleichung 50 und 15 ergiebt sich:

$$\frac{\partial E}{\text{konst.} - E} = \text{konst. } \partial t.$$

Die Integration dieser Gleichung liefert schliesslich für die elektromotorische Kraft zur Zeit $t$ die Beziehung:

$$E_t = E_a - \frac{p}{e^{at}} \quad \ldots \ldots \ldots \ldots \quad (51)$$

worin $E_a$, $p$ und $a$ Konstante und $e$ die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Für $t = \infty$, wird $E_t = E_a$; $E_a$ stellt also die elektromotorische Kraft nach vollständiger Erholung dar, welche durch die Konzentration der äusseren Säure gegeben ist.

Für $t = o$ wird $E_t - E_a = -p$; die Grösse $p$ giebt den Wert der Polarisation am Ende der Entladung wieder. Gleichung 51 erlaubt also, aus dem Wert der elektromotorischen Kraft bei Unterbrechung der Entladung, der Säuredichte und einer von dem Bau der Zelle abhängigen Konstanten die elektromotorische Kraft zu jeder beliebigen Zeit nach Stromöffnung zu berechnen.

Die Geschwindigkeit der Erholung ist von Moore[1]) eingehend untersucht. Aus der grossen Zahl von Messungen gebe ich in Fig. 12 ein Beispiel wieder. Die ausgezogene Kurve zeigt den Verlauf der Klemmenspannung während der Entladung. Nach Unterbrechung des Stromkreises stieg die Spannung, der punktiert gezeichneten Kurve entsprechend, allmählich wieder auf den Anfangswert von 2,052 Volt. Berechnet man mittels Gleichung 51 die elektromotorischen Kräfte zu verschiedenen Zeiten, so erhält man die in Fig. 12 durch Kreuze gekennzeichneten Werte, welche sich sehr gut an die gemessene Kurve anschliessen. Bei der Berechnung wurde $E_a = 2{,}052$, $p = E_a - E_{t_0} = 0{,}264$ und $a = 0{,}883$ gesetzt.

1) Physical Review 4, p. 353. 1897.

Die gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Kräften ist abermals ein vortrefflicher Beweis, dass das Abfallen der Klemmenspannung während der Entladung lediglich durch Kon-

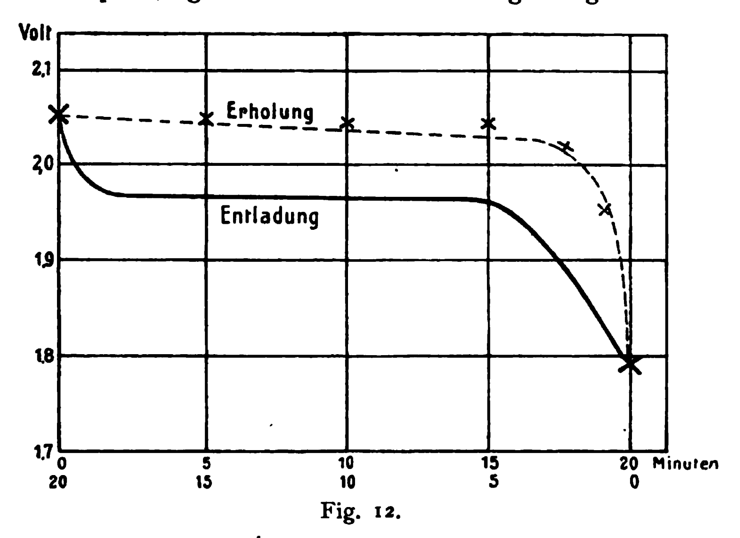



Fig. 12.

zentrationsänderungen in der aktiven Masse herbeigeführt wird und nicht etwa einem irreversibelen chemischen Prozess zuzuschreiben ist.

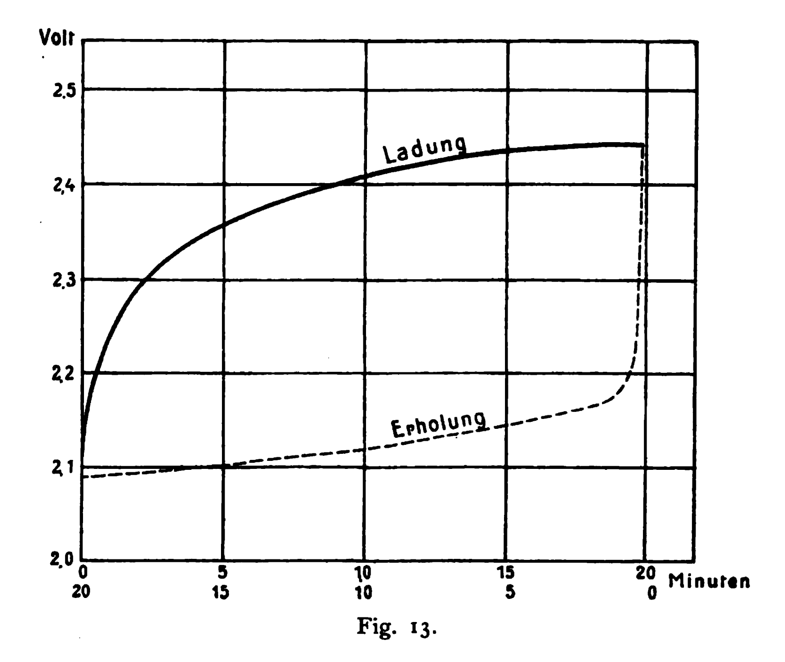



Fig. 13.

Ganz ähnlich wie von einer Erschöpfung durch weitgehende Entladung erholt sich der Accumulator auch von einer Polarisation durch Überladung. Wie Fig. 13 erkennen lässt, zeigt diese Erholung ebenfalls

einen logarithmischen Verlauf; es handelt sich jedoch hier nicht um eine Diffusion von Schwefelsäure, sondern um eine solche von Bleisulfat (vergl. Seite 62). Die obigen Betrachtungen und Gleichungen sind ohne weiteres auch auf diesen Fall übertragbar.

b) Selbstentladung. Überlässt man einen geladenen Accumulator der Ruhe, so beobachtet man, dass die Dichte der Säure langsam abnimmt und die bei der Entladung zu gewinnende Strommenge von Tag zu Tag geringer wird. Diese freiwillige Entladung beträgt bei gutem Zustand der Zelle pro Tag 1 bis 2 Prozent der aufgespeicherten Elektrizitätsmenge, kann jedoch bis 50 Prozent und mehr ansteigen, wenn die Säure Verunreinigungen enthält. Wir wollen zunächst die Ursachen der Selbstentladung der Bleischwammelektrode näher betrachten, da diese für die Praxis die grösste Bedeutung besitzt.

Am verderblichsten für die Bleischwammelektrode ist die Verunreinigung der Accumulatorsäure durch ein stark negatives Metall, wie Platin, Gold u. dgl., da sich dieses auf dem Blei niederschlägt und dann mit dem letzteren ein kurz geschlossenes Lokalelement bildet, was bewirkt, dass der Bleischwamm unter starker Wasserstoffentwicklung in Sulfat übergeht. Eine derartige Selbstentladung kann natürlich nur ein Metall hervorrufen, welches elektronegativer als Blei ist. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass die Potentialdifferenz eines Metalles gegen eine Lösung im Sinne der Nernst'schen Theorie nicht nur von der Natur des Metalles allein, sondern im hohen Grade auch von der Konzentration der Metallionen in dem umgebenden Elektrolyten abhängig ist. Blei verhält sich daher in Accumulatorsäure wegen der geringen Konzentration der Bleiionen etwa ebenso so stark elektropositiv wie Cadmium in Cadmiumsulfatlösung, es vermag also in Schwefelsäure z. B. auch Nickel, Kobalt und selbst Eisen auszufällen, wozu es in Lösungen leicht löslicher Bleisalze nicht fähig ist; ein Umstand der meist übersehen wird.

Ferner ist zu beachten, dass der entstehende Lokalstrom und damit auch die Selbstentladung erst dann einen praktisch in Betracht kommenden Wert annehmen kann, wenn auch die Wasserstoffentwicklung an dem gefällten Metall leicht erfolgt. Nun haben die neueren Untersuchungen von Nernst und Caspari[1]) gezeigt, dass die elektrolytische Wasserstoffentwicklung an einer Metallfläche durchaus nicht reversibel[2]) erfolgt, sondern dass zur Bildung von Wasserstoffblasen eine bedeutende Überspannung erforderlich ist, welche für die verschiedenen Metalle ganz verschiedene Werte besitzt. Nach diesen Untersuchungen sind zur Ent-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. XXX 1899, H. 1, S. 89.

2) d. h. bei dem Potential Null gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen.

wicklung von Wasserstoffblasen an den verschiedenen Metallen die folgenden gegen eine Wasserstoffelektrode[1]) gemessenen Spannungen nötig.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pt, platiniert . . | 0,005 Volt | Pd . . . . . | 0,46 Volt |
| Au . . . . . | 0,02 „ | Cd . . . . . | 0,48 „ |
| Fe . . . . . | 0,08 „ | Sn . . . . . | 0,53 „ |
| Pt, blank . . . | 0,09 „ | Pb . . . . . | 0,64 „ |
| Ag . . . . . | 0,15 „ | Zn . . . . . | 0,70 „ |
| Ni . . . . . | 0,21 „ | Hg . . . . . | 0,78 „ |
| Cu . . . . . | 0,23 „ | | |

Nun beträgt nach den in Tabelle 8 (Seite 42) wiedergegebenen Messungen die Spannungsdifferenz einer Bleischwammplatte gegen eine Wasserstoffelektrode in Schwefelsäure von der gebräuchlichen Konzentration 0,33 Volt, es können daher alle Metalle, deren Entwicklungsspannungen für Wasserstoff kleiner als 0,33 Volt sind, eine Selbstentladung der Bleielektrode herbeiführen, alle übrigen jedoch nicht. Es sind daher von den obigen Metallen nur die links stehenden für den Accumulator gefährlich, während die rechts stehenden ohne jede Gefahr in die Säure gebracht werden können, obgleich sie teilweise, wie Zinn, Quecksilber und Palladium erheblich edler als Blei sind. Im Gegenteil kann sogar ein wenig Quecksilber vorteilhaft wirken, indem es sich mit dem Blei legiert und infolge der hierdurch vergrösserten Wasserstoff-Entwicklungsspannung des Bleies die freiwillige Auflösung bedeutend verzögert.

Die Intensität des entstehenden Lokalstromes, d. h. die Geschwindigkeit der Selbstentladung, ist natürlich nach obigen Spannungswerten für Platin am grössten und für Kupfer am kleinsten, wie auch die praktische Erfahrung längst gezeigt hat.

Eine ausführliche Untersuchung über die durch metallische Verunreinigungen bewirkte Selbstentladung von Accumulatoren ist von Kugel[2]) ausgeführt. Bei dieser Gelegenheit angestellte spektralanalytische und chemische Untersuchungen von Kayser und Ost zeigten, dass Platin als Verunreinigung noch in dem Verhältnis von 1 : 1000000 im stande ist, eine schnelle Selbstentladung der negativen Platten hervorzurufen. Sehr auffallend ist auch die Beobachtung von Kugel, dass Metalle, welche allein nur eine schwache Wirkung hervorrufen, eine starke Selbstentladung herbeiführen können, wenn sie zu mehreren gleichzeitig in der Säure vorhanden sind. Eine Erklärung für diese Beobachtung lässt sich zur Zeit noch nicht geben.

Für die Praxis von Bedeutung ist vorzüglich die durch Platin hervorgebrachte Selbstentladung, da diese sehr leicht vorkommt, wenn Schwefelsäure verwandt wird, welche in Platinkesseln eingedampft wurde.

1) Platiniertes Platinblech mit Wasserstoff gesättigt.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 13, p. 9 u. 16. 1892.

Von dieser schädlichen Wirkung des Platins kann man sich leicht überzeugen, indem man in eine geladene Zelle ein wenig Platinchloridlösung zugiesst; sehr bald beginnen dann die negativen Platten Wasserstoffgas zu entwickeln und sind in kurzer Zeit vollkommen entladen.

Derartige mit Platin verunreinigte Platten sind auf keine Weise wieder brauchbar zu machen, alle übrigen metallischen Verunreinigungen werden jedoch, falls sie nur spurenweise vorhanden, bei längerem Gebrauch der Zelle wieder unwirksam, vermutlich dadurch, dass sie sich mit dem Blei allmählich legieren.

Man erkennt das Vorhandensein metallischer Verunreinigungen daran, dass die negativen Platten nach Unterbrechung des Ladestromes noch weiter Gas entwickeln.

Wir wollen uns jetzt der Selbstentladung der positiven Elektrode zuwenden. Diese erfolgt im allgemeinen bedeutend langsamer als diejenige der Bleischwammelektrode und ist daher für die Praxis von geringer Bedeutung. Metallische Verunreinigungen sind natürlich auf das Bleisuperoxyd ohne Einfluss, da sie von demselben nicht gefällt werden. Von Interesse ist hier nur eine Art von Selbstentladung, welche von Gladstone und Tribe eingehend untersucht ist und mit dem Namen „Lokalaktion" belegt wurde. Dieselbe beruht darauf, dass das Superoxyd mit dem unterliegenden Bleikern eine kurz geschlossene Zelle bildet, wodurch sowohl Superoxyd wie Bleikern in Sulfat verwandelt werden. Diesem Angriff des Superoxydes auf die Bleiunterlage ist die allmähliche Zerstörung der letzteren zuzuschreiben. Die auf solche Weise zu stande kommende Selbstentladung erreicht jedoch nur bei Zellen mit dünner Superoxydschicht (namentlich Planté-Zellen) eine praktisch in Betracht kommende Grösse.

Ausser auf die besprochenen Weisen, kann die Selbstentladung einer Zelle auch noch durch Verunreinigungen herbeigeführt werden, welche leicht oxydierbar sind und dann als Sauerstoffüberträger von Anode zur Kathode wirken können. Hierher gehören vornehmlich alle Metallsalze, welche in mehreren Oxydationsstufen auftreten. Ist z. B. in der Zelle ein Eisensalz vorhanden, so wird dasselbe an der Superoxydelektrode zu Ferrisalz oxydiert werden, hierauf zur Bleischwammelektrode diffundieren und dort unter Sauerstoffabgabe wieder in Ferrosalz übergehen, welches dann wieder an der Anode neuen Sauerstoff aufzunehmen vermag u. s. w.

Ein anderes derartiges Beispiel hat v. Knorre[1]) untersucht; es war dies die Selbstentladung, welche Mangansalze im Accumulator hervorrufen. Manganverbindungen finden sich häufig als Verunreinigung in der Bleiglätte oder werden auch wohl absichtlich der Paste zugesetzt. Ihre

1) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 662. 1897.

schädliche Wirkung beruht darauf, dass sich an der Superoxydelektrode Übermangansäure bildet, welche nach dem Bleischwamm hinüber diffundiert und dort den disponibelen Sauerstoff abgiebt. Die Verwendung von Mangansalzen ist daher zu verwerfen; zumal auch ein günstiger Einfluss auf die aktive Masse nicht vorhanden zu sein scheint.

Weitere Elektrizitätsverluste werden sicher im Accumulator auch dadurch hervorgerufen, dass sich die Säure in der Nähe der Elektroden mit Sauerstoff, bezw. Wasserstoff sättigt, welche Gase nach der gegenüberliegenden Elektrode diffundieren, dieselben oxydieren bezw. reduzieren und so eine Selbstentladung der Zelle herbeiführen. Selbstverständlich bewirkt auch der Luftsauerstoff eine allmähliche Oxydation (Entladung) des Bleischwammes, ein Vorgang welcher bekanntlich bei freien Luftzutritt sehr schnell und unter starker Erwärmung des Bleischwammes erfolgt.

Die zuletzt besprochenen Arten der Selbstentladung vermögen jedoch nur geringe Stromverluste hervorzurufen, da sie an langsam verlaufende Diffusionsvorgänge gebunden sind, daher praktisch von wesentlich geringerer Bedeutung als die oben erwähnten sind.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass die Säuredichte von grossem Einfluss auf die Geschwindigkeit der Selbstentladung der Bleischwammelektrode ist. Bei der freiwilligen Entladung wird an den Verunreinigungen Wasserstoff entwickelt; dieselben spielen also die Rolle von Wasserstoffelektroden und die Selbstentladung muss daher gemäss den in Tabelle 8 (Seite 42) enthaltenen elektromotorischen Kräften mit der Säurekonzentration stark ansteigen. Bei sehr konzentrierter Säure übersteigt die elektromotorische Kraft der Kombination $Pb - H_2$ den Wert der Entwicklungsspannung für Wasserstoff an einer Bleifläche von 0,64 Volt (siehe obige Zusammenstellung); in konzentrierter Säure muss sich daher auch das reinste Blei unter starker Wasserstoffentwicklung von selbst lösen, was durch die Erfahrung bekanntlich bestätigt wird.

Messungen über die Geschwindigkeit der Selbstentladung bei verschiedenen Säuredichten liegen noch nicht vor, doch hat die Accumulatorenpraxis das mit obigem übereinstimmende Resultat ergeben, dass die Selbstentladung mit der Säuredichte ausserordentlich stark ansteigt.

c) Sulfatisierung. Versucht man einen Accumulator, welcher längere Zeit im entladenen Zustand gestanden hat, wieder aufzuladen, so beobachtet man, dass der innere Widerstand ausserordentlich angewachsen ist; erst nachdem einige Zeit der Ladestrom durch das Element geflossen ist beginnt der Widerstand wieder abzunehmen, um sich langsam im Verlaufe der Ladung dem normalen Wert zu nähern. Eine Kapazitätsprobe lehrt, dass die Kapazität der Zelle stark gelitten hat. Das Stehen im entladenen Zustand ist dem Accumulator also ausserordentlich schädlich gewesen und es erfordert mehrere Ladungen, Ent-

ladungen und Überladungen, um denselben wieder auf seine frühere Leistungsfähigkeit zu bringen. Ist die Entladung sehr vollständig gewesen und hat sich die Zelle mehrere Wochen in diesem Zustand befunden, so ist es nur mit einem sehr grossen Aufwand an elektrischer Energie möglich, die kranken Platten wieder gebrauchsfähig zu machen, so dass es meist billiger ist, dieselben durch neue zu ersetzen.

Beobachtet man die Platten eines stark entladenen und der Ruhe überlassenen Accumulators genauer, so bemerkt man, dass ihre Farbe allmählich immer heller wird. Nach mehreren Tagen treten an einzelnen Stellen kleine weisse Flecke auf, welche sich von Tag zu Tag vergrössern, so dass nach mehreren Wochen die ganzen Platten mit einem weissen Überzug bedeckt erscheinen.

Eine genaue Prüfung dieses Überzuges lehrt, dass derselbe aus reinem Bleisulfat besteht; man hat daher die geschilderte, für den Accumulator so verderbliche Erscheinung mit dem schlecht gewählten Namen der „Sulfatisierung der Platte“ belegt.

Nun haben wir in den obigen Kapiteln gesehen, dass sich bei jeder normalen Entladung auf beiden Elektroden Bleisulfat bildet, welches sich ohne die geringste Schwierigkeit bei der Ladung in Superoxyd und Blei zurückverwandeln lässt. Diese Thatsache scheint auf den ersten Blick mit den Erscheinungen der sogenannten Sulfatisierung im Widerspruch zu stehen; man hat daher mehrfach angenommen, dass sich bei der normalen Entladung das Bleisulfat in einer allotropen Modifikation des gewöhnlichen Sulfates bildet, welches sich erst nach längerer Zeit in das letztere umwandelt und die Erscheinungen der Sulfatisierung bewirkt. Nun kennen wir aber weder vom Bleisulfat noch von einem andern ähnlich konstituierten Salze derartige Modifikationen; die Annahme eines solchen Sulfates ist daher vollkommen willkürlich und ist ausserdem zur Erklärung der vorliegenden Erscheinung durchaus nicht erforderlich.

Die Sulfatisierung kann sehr einfach, wie von Elbs[1]) dargethan wurde, in folgender Weise erklärt werden. Bei der Entladung des Accumulators wird auf jedem Blei- bezw. Superoxydteilchen eine dünne und mit Säure durchtränkte Schicht sehr fein verteilten Bleisulfates gebildet. Bleibt der Accumulator in diesem Zustand stehen, so ist er kleinen Temperaturschwankungen ausgesetzt, welche bewirken, dass sich das Sulfat zu grösseren, isolierenden Krystallkrusten zusammenballt. Bei Erhöhung der Temperatur nimmt die Löslichkeit des Sulfates stark zu, es werden daher die kleinsten vorhandenen Krystalle vollkommen in Lösung gehen. Bei einer darauf folgenden langsamen Abkühlung werden alsdann die noch vorhandenen Krystalle an Grösse zunehmen, so dass die Temperaturschwankungen ein stetiges Wachsen der grossen Krystalle auf

1) Die Accumulatoren, S. 40. 1896.

Kosten der kleinen zur Folge haben, wodurch schliesslich die aktive Masse mit einer undurchdringlichen Schicht von Sulfatkrystallen bedeckt wird. Auch die grössere Löslichkeit der kleinen Krystalle wirkt in gleichem Sinne (vergl. Ostwald, Analytische Chemie). Die Erhöhung des inneren Widerstandes, welche auf diese Weise zu stande kommt, kann man häufig auch bei anderen mit festen Salzen arbeitenden Elementen, namentlich bei Clark- und Weston-Elementen, beobachten.

Das Wachsen der Sulfatschicht bewirkt natürlich auch, dass die Farbe der darunter liegenden aktiven Masse immer mehr verdeckt wird

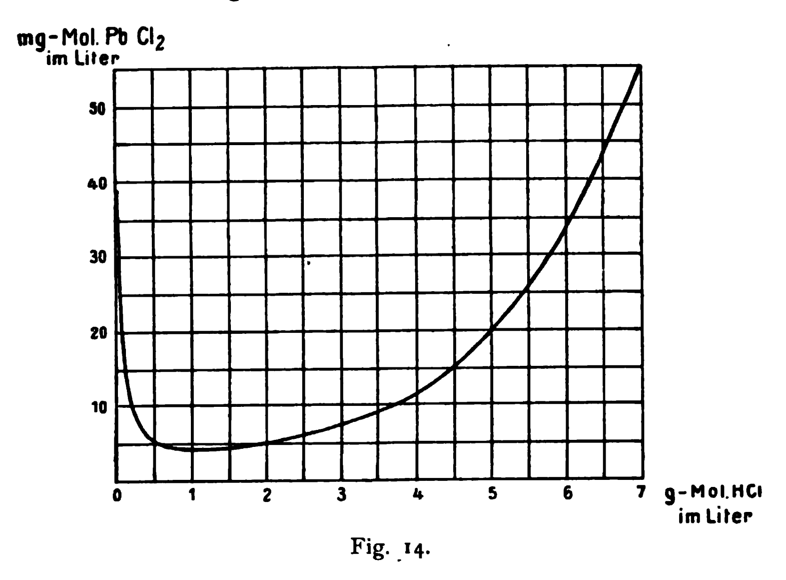



Fig. 14.

und die Platten eine weisse Farbe annehmen. Selbstverständlich sind auch die grösseren Sulfatkrystalle bei der geringen Löslichkeit des Bleisulfates der Wirkung des Ladestromes nicht so zugänglich als fein verteilte, mit leitenden Blei- bezw. Superoxydteilchen durchsetzte Sulfatmassen.

Wir wollen jetzt die Bedingungen zu ermitteln suchen, durch welche sich die störende Sulfatisierung möglichst vermindern lässt.

Wie durch die Erfahrungen der Accumulatorenfabriken und durch Messungen von Heim erwiesen ist, nimmt die Sulfatisierung mit der Säuredichte schnell zu. Diese Thatsache ist nach dem obigen sehr begreiflich. Offenbar muss die Geschwindigkeit der Umkrystallisierung mit der Löslichkeit des Sulfates ebenfalls stark ansteigen, nun nimmt die Löslichkeit eines Bleisalzes bei Zusatz einer gleichionigen Säure zwar zunächst ab, bei weiterem Zusatz steigt sie jedoch wieder, indem die Säure mit dem Salz komplexe Verbindungen eingeht.

In Fig. 14 sind beispielsweise die Löslichkeiten von Bleichlorid in Wasser bei Zusatz verschiedener Mengen von Salzsäure wiedergegeben,

welche kürzlich von v. Ende[1]) sehr exakt bestimmt sind. Die Löslichkeit des Bleichlorides erreicht bei etwa 1 normaler Säure ein Minimum, um

Tabelle 15.

| Säuredichte | $\%H_2SO_4$ | $PbSO_4$ in Grammen pro Liter | Temperatur | Beobachter |
|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0,042 | 11°C. | Fresenius |
| 1,000 | 0 | 0,046 | 18°C. | F. Kohlrausch u. Rose |
| 1,00 | ca. 1 | 0,027 | — | Fresenius |
| 1,22 | 29 | 0,012 | — | Gladstone und Hibbert |
| 1,54 | 64 | 0,046 | — | Kolb |
| 1,79 | 86 | 0,197 | — | Kolb |
| 1,84 | 99 | 0,72 | | Kolb |

bei weiterem Säurezusatz schnell wieder zu wachsen und zwar bis auf den vierfachen Betrag der Löslichkeit in reinem Wasser.

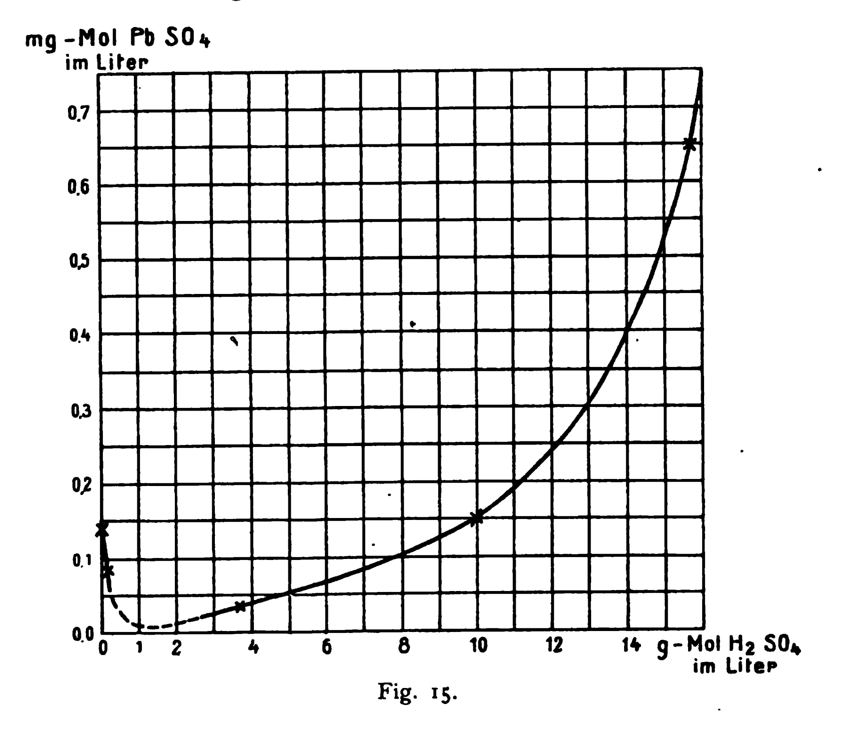



Fig. 15.

Für Bleisulfat ist die Löslichkeitskurve in Schwefelsäuren verschiedener Konzentration leider noch nicht bestimmt worden; ich habe in der Litteratur nur die in Tabelle 15 wiedergegebenen Angaben auffinden können.

1) Inaug.-Diss. Göttingen 1899.

Die graphische Darstellung dieser Werte zeigt (Fig. 15) einen der Löslichkeitskurve des Bleichlorides ganz ähnlichen Verlauf.

Dieselbe kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, da die Werte verschiedenen Beobachtern entnommen sind, und es bleibt eine für Theorie wie Praxis des Accumulators gleich verdienstvolle Aufgabe, diese Kurve (namentlich ihren punktiert gezeichneten Teil) möglichst genau festzustellen.

Soviel aus den vorliegenden Messungen zu entnehmen ist, scheint das Minimum der Löslichkeit des Bleisulfates und daher dasjenige der Sulfatisierung bei etwa 1,5 g-Mol $H_2SO_4$ (13 bis 14% $H_2SO_4$) zu liegen. Dieses würde vorzüglich mit den Beobachtungen von Heim übereinstimmen, wonach zur dauernden Erhaltung der Kapazität einer Zelle es am zweckmässigsten ist, dieselbe mit Säure von 16% $H_2SO_4$ zu füllen, gemessen im normal entladenen Zustand. Bei einer Säure von 5 g-Mol $H_2SO_4$ (38%) hat die Löslichkeit bereits den zehnfachen Betrag und bei einem Gehalt von 15 g-Mol (83%) den hundertfachen Betrag derjenigen bei 14 prozent. Säure erreicht.

Es erhellt hieraus, wie ausserordentlich stark die Sulfatisierung von der Säuredichte beeinflusst wird und wie schädlich es ist, einen entladenen Accumulator in zu starker oder zu schwacher Säure längere Zeit stehen zu lassen.

---

## XI.

## Der innere Widerstand.

Der innere Widerstand[1]) des Bleiaccumulators ist dank dem guten Leitvermögen der Schwefelsäure äusserst gering, er beträgt selbst bei den kleinsten gebräuchlichen Formen (Accumulatoren für Messzwecke) nur einige Hundertstel Ohm und fällt bei grösseren Zellen bis auf wenige Zehntausendstel Ohm herab. Der hierdurch verursachte Spannungsverlust ist demzufolge ebenfalls gering und beläuft sich bei der zulässigen maximalen Stromdichte auf wenige Hundertstel Volt, so dass der durch Joule'sche Wärme in der Zelle bedingte Energieverlust nur etwa 5 bis 2 Proz. der gesamten Leistung des Accumulators ausmacht. Der innere Widerstand ist also praktisch von geringer Bedeutung, zumal es vollkommen ausgeschlossen erscheint, einen Accumulator mit wesentlich kleinerem Widerstand herzustellen. Trotzdem besitzt natürlich die genaue Untersuchung dieser Grösse und namentlich ihre Veränderung bei Stromdurchgang grosses theoretisches Interesse.

1) Über Messungsmethoden desselben vergleiche das Schlusskapitel.

Die einwandfreiesten Untersuchungen auf diesem Gebiet verdankt man Haagn,[1]) welcher mittels einer von Nernst angegebenen Methode den inneren Widerstand des Bleiaccumulators sowohl im offenen Zustand als auch bei verschiedener Strombeanspruchung untersucht hat.

Zunächst prüfte Haagn, ob die Stromstärke bei einer bestimmten Phase der Ladung oder Entladung einen Einfluss auf den inneren Widerstand ausübt. Zu diesem Zweck wurde ein kleiner Accumulator (Pollak) von ungefähr 2 Amp.-Std. Kapazität entladen bis auf 1,7 Volt und dann verschiedene Stromstärken entnommen. Es ergab sich dabei:

| Stromstärke in Ampère | Widerstand in Ohm |
|---|---|
| 0 | 0,0422 |
| 0,1 | 0,0421 |
| 0,2 | 0,0423 |
| 0,48 | 0,0423 |
| 0,65 | 0,0423 |
| 1,0 | 0,0423 |
| 0 | 0,0422 |

Der Widerstand ist also von der Stromintensität so gut wie vollkommen unabhängig. Das gleiche Resultat wurde bei halber Entladung

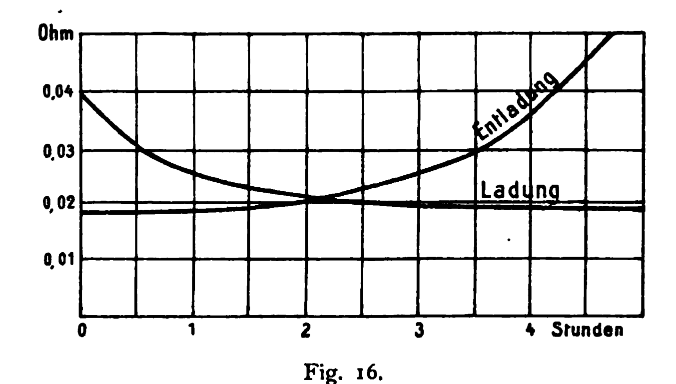



Fig. 16.

des Accumulators erhalten und zwar betrug der Widerstand konstant 0,0187 Ohm, war also etwa halb so gross. Diese Messungen zeigen bereits, dass der Widerstand im Verlaufe der Entladung ansteigt. Noch deutlicher geht dies aus Fig. 16 hervor, welche die Widerstandsänderung der gleichen Zelle während der Entladung mit 0,65 Amp. darstellt.

Während der Ladung geht der Widerstand in gleicher Weise zurück, wie er bei der Entladung gestiegen ist, was ein Blick auf die zweite Kurve der Fig. 16 lehrt, welche sich auf Ladung mit 0,52 Amp. bezieht. Dieses Verhalten des Widerstandes bei Ladung und Entladung hat Haagn

1) Inaugural-Dissertation, Göttingen 1897. Zeitschr. f. physikal. Chem. XXIII, Heft 1. 1897.

auch bei Zellen anderer Konstruktion gefunden, dasselbe ist also typisch für den Bleiaccumulator.

Die Abnahme des Widerstandes bei der Ladung und die Zunahme desselben während der Entladung ist zuerst von Hallwachs[1]) aufgefunden und später von Häberlein[2]) und Boccali[3]) gleichfalls beobachtet worden. Die Messungen von Hallwachs, welche nach der Methode von F. Kohlrausch mittels Wechselstrom und Telephon ausgeführt wurden, sind in Tabelle 16 enthalten.

Tabelle 16.

| Ladung | | Entladung | |
|---|---|---|---|
| Zeit in Stunden | Widerstand in Ohm | Zeit in Stunden | Widerstand in Ohm |
| 0 | 0,30 | 0 | 0,008 |
| 0,5 | 0,03 | 2 | 0,01 |
| 1 | 0,02 | 4 | 0,012 |
| 2 | 0,01 | 10 | 0,09 |
| 4 | 0,008 | 13 | 0,25 |

Die Änderungen des Widerstandes sind hier erheblich grösser als bei den Haagn'schen Messungen, was sich vermutlich dadurch erklärt, dass bei dem älteren Element, welches Hallwachs benutzte, der Kontakt zwischen aktiver Masse und Träger nicht so vollkommen war, wie bei den jetzigen Plattenkonstruktionen; auch wurde bei den Untersuchungen von Hallwachs die Zelle erheblich stärker entladen.

Die Messungen von Häberlein sind mehr qualitativer Natur. Boccali hat an einer grossen Zelle nach einer später zu erörternden Methode folgende Widerstandswerte während der Ladung und Entladung erhalten, gemessen bei geschlossenem Stromkreis.

| Ladung | | Entladung | |
|---|---|---|---|
| nach 2 Stunden | 0,0017 Ω | zu Anfang | 0,0022 Ω |
| „ 4 „ | 0,0015 „ | nach 1 Stunde | 0,0025 „ |
| „ 5 „ | 0,0022 „ | „ 3 „ | 0,0028 „ |
| „ 6 „ | 0,0024 „ | „ 4 „ | 0,0030 „ |

Diese Messungen stimmen mit den Resultaten von Hallwachs und Haagn im allgemeinen überein. Boccali findet jedoch, dass am Schluss der Ladung mit dem Beginn der Gasentwicklung auch der anfangs gefallene Widerstand wieder ansteigt. Haagn hat eine derartige Widerstandserhöhung nicht beobachtet, dieselbe ist jedoch sehr plausibel, da an gasenden Elektroden meist eine Widerstandsvermehrung wahr-

1) Wied. Ann. 22, p. 95. 1884.
2) Wied. Ann. 31, p. 402. 1887.
3) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 51.

genommen wird; vermutlich ist bei den Untersuchungen von Haagn die Überladung nicht hinreichend lange fortgesetzt worden.

Die Ursache für die Abnahme des inneren Widerstandes bei der Ladung und Zunahme bei der Entladung ist natürlich vorzüglich darin zu erblicken, dass bei der Entladung der Zelle die leitenden Blei- und Superoxydteilchen immer dichter mit einer Schicht von nicht leitendem Bleisulfat bedeckt werden. Ausserdem bewirkt natürlich auch das Sinken der Säuredichte während der Entladung ein allmähliches Ansteigen des Widerstandes; desgleichen beeinflussen auch die an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen der Säure den Widerstand im gleichen Sinne.

Dass jedoch die Konzentrationsänderungen an den Elektroden nur einen geringen Einfluss auf den Widerstand der Zelle ausüben, beweist ein Vergleich der Widerstandsänderung bei langsamer und schneller Entladung, welcher von Haagn ausgeführt wurde und in nachstehenden Zahlen enthalten ist.

| Bei schneller Entladung (0,65 Amp.) | Bei langsamer Entladung (0,27 Amp.) |
|---|---|
| 0,0177 Ohm | 0,0165 Ohm |
| 0,0184 „ | 0,0171 „ |
| 0,0193 „ | 0,0181 „ |
| 0,0213 „ | 0,0206 „ |
| 0,0261 „ | 0,0251 „ |
| 0,0516 „ | 0,0475 „ |

Die angegebenen Widerstandswerte beziehen sich in beiden Reihen auf die gleiche Anzahl entnommener Ampère-Stunden. Bei der langsamen Entladung sind die Widerstände infolge der geringen Abnahme der Säurekonzentration an den Elektroden durchgehend ein wenig kleiner als bei der schnellen Entladung.

Es bleibt jetzt noch die Frage zu erörtern, wie sich die Widerstandsänderungen auf die beiden Elektroden verteilen. Hierüber hat Haagn gleichfalls Messungen ausgeführt, indem er die einzelnen Elektroden gegen amalgamierte Zinkplatten entlud und gleichzeitig den Widerstand der Kombination bestimmte. Die angegebenen Werte lassen jedoch deutlich erkennen, dass die Messungen durch Widerstandsänderungen an der Zinkelektrode stark beeinflusst sind und daher keinen sicheren Schluss auf die einzelnen Elektroden zulassen; ich nehme daher von einer Wiedergabe derselben Abstand. Es bleibt eine dankbare Aufgabe, die Widerstandsänderungen der einzelnen Elektroden bei Stromdurchgang gegen eine dritte, jedoch stromlose Elektrode zu untersuchen.

# XII.
# Kapazität.

a) Allgemeines. Unter Kapazität eines elektrischen Sammlers versteht man die Strommenge (z. B. ausgedrückt in Amp.-St.), welche man demselben bis zur völligen Erschöpfung entnehmen kann. Bei der Entladung mit sehr schwachen Strömen ist diese natürlich nach dem Faraday'schen Gesetz durch das Gewicht der aktiven Masse bestimmt, indem 3,86 g Bleischwamm und 4,45 g Bleisuperoxyd bei Umwandlung in Sulfat eine Strommenge von 1 Amp.-Std. zu liefern vermögen. Diese ideale Kapazität wird in der Praxis jedoch niemals erreicht, da bei der Entladung mit stärkeren Strömen die Spannung der Zelle infolge der Verarmung des Elektrolyten an Säure (vergl. Kap. VIII) bereits auf Null herabfällt, wenn noch ein grosser Überschuss an wirksamer Masse vorhanden ist.

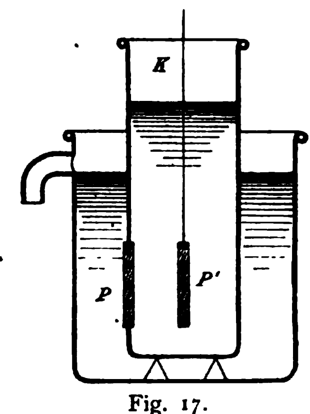


Fig. 17.

Bei den gebräuchlichen Stromdichten der Entladung wird daher nur ein geringer Bruchteil der aktiven Masse zur Stromlieferung ausgenützt. Ausserdem ist es in der Praxis auch nicht möglich, den Accumulator gänzlich zu entladen, da der Strom mit konstanter Spannung in die Nutzleitung entsandt werden muss und auch eine völlige Entladung für die Zelle sehr nachteilig wäre. Man ist daher gezwungen, die Entladung bei Beginn des schnellen Spannungsabfalles (vergleiche Fig. 7) abzubrechen und ist übereingekommen, unter Kapazität eines Sammlers in technischem Sinn diejenige Elektrizitätsmenge (ausgedrückt in Amp.-Std.) zu verstehen, welche derselbe zu liefern vermag, bis seine Klemmenspannung um $^1/_{10}$ des Anfangswertes, d. h. also z. B. von 2 auf 1,80 Volt, oder von 1,96 auf 1,77 Volt, gefallen ist.

Der Umstand, dass man nur einen Bruchteil der aktiven Masse zur Stromlieferung auszunützen vermag, ist, wie bereits aus den Erörterungen der Kap. VIII u. IX hervorgeht, dadurch verursacht, dass bei der Entladung mit stärkeren Strömen die Säure nicht genügend schnell in das Innere der aktiven Masse nachzudringen vermag. Dass es sich hier vornehmlich um einen Säuremangel handelt, beweist auch vortrefflich folgender von Liebenow[1]) angestellter Versuch.

Liebenow lötete in einen Bleikasten *K* (Fig. 17) eine negative Accumulatorenplatte *P* (Gitterplatte) als Fenster dichtschliessend ein. In

1) Zeitschr. f. Elektrochem. IV, p. 61. 1897.

den Kasten wurde hierauf eine Superoxydplatte *P'* eingehängt, sodann der erstere in einen grösseren Behälter gestellt und in beide Gefässe gleich hoch Säure eingefüllt. Die Platte wurde nun mit konstantem Strom von 8 Amp. entladen und ihre Kapazität durch Messung der Potentialdifferenz gegen Zink ermittelt. Es ergab sich eine Kapazität von 14,4 Amp.-Std. Nach erneuter Ladung wurde nun bei der zweiten Entladung das Niveau der Säure im Kasten *K* beträchtlich höher gehalten, so dass dauernd Säure durch die Platte hindurch gepresst wurde. Die Kapazität war jetzt 41,6 Amp.-Std., also fast dreimal so gross.

Auch die in Kap. X erörterte Erscheinung der Erholung des Accumulators zeigt deutlich, dass die geringe Kapazität durch eine Verarmung

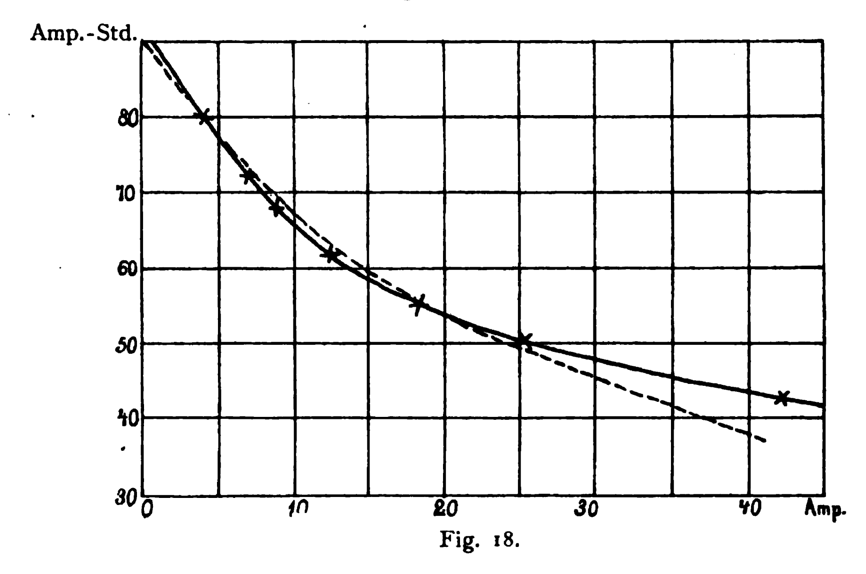



Fig. 18.

an Säure in der Elektrodenmasse herbeigeführt wird. Dieser Umstand bewirkt auch, dass die Kapazität ausserordentlich stark mit der Intensität des Entladestromes abnimmt, sowie durch Säuredichte, Elektrodenstärke und Temperatur stark beeinflusst wird. Wie wir Seite 68 sahen, sind die Konzentrationsänderungen an der Superoxydelektrode erheblich grösser als an der Bleischwammelektrode. Hieraus folgt, dass die Kapazität der Superoxydplatte geringer sein muss als die einer aus gleicher Paste formierten Schwammplatte, wie dies die Entladekurven der Fig. 11 (Seite 70) erkennen lassen. Wir wollen im folgenden diese Variationen der Kapazität und die Ursachen derselben im einzelnen näher betrachten.

b) Einfluss der Stromstärke der Entladung. Die starke Abnahme der Kapazität eines Sammlers mit zunehmender Intensität des Entladestromes zeigt die ausgezogene Kurve der Fig. 18[1]) und zwar sind

1) Den Messungen von C. Liebenow entnommen. Zeitschr. f. Elektrochem. IV, p. 61. 1897.

als Abscissen die Stromstärken in Amp. und als Ordinaten die zugehörigen Kapazitäten in Amp.-Std aufgetragen. Eine Erhöhung der Entladungsintensität von 4 auf 40 Amp. vermindert die Kapazität bereits auf den halben Wert.

Zur schnellen annähernden Berechnung der Kapazität bei einer bestimmten Beanspruchung sind verschiedene empirische Formeln angegeben worden, welche mit mehr oder weniger grosser Annäherung den Verlauf der Kapazitätskurve darstellen und für praktische Berechnungen der Leistungsfähigkeit eines Sammlers von Bedeutung sind. Schröder[1]) fand, dass die Kapazitäten der Accumulatoren der Hagener Fabrik sich bei schneller Entladung annähernd wiedergeben lassen durch die Gleichung:

$$K \cdot \sqrt[3]{J^2} = m \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (52)$$

worin $K$ die Kapazität, $J$ die Stromstärke der Entladung und $m$ eine der betreffenden Zelle charakteristische Konstante bedeutet.

Diese Formel hat vor den folgenden den Vorzug, dass sie nur eine Konstante enthält und man daher nur eine Kapazitätsprobe auszuführen braucht, um die Kapazitätskurve zeichnen zu können. Sie gilt jedoch nur für ein beschränktes Intervall von $J$, welches allerdings in der Praxis selten überschritten wird, so dass hierdurch die Brauchbarkeit der Formel wenig beeinträchtigt wird. Für schwächere Entladungsströme ergiebt sie jedoch total unrichtige Werte, indem sie bei gegen Null konvergierenden Beträgen von $J$ unendlich grosse Kapazitäten liefert. Liebenow[2]) hat daher für langsame Entladungen die Schröder'sche Formel ersetzt durch die Gleichung:

$$K = \frac{M}{1 + \alpha J} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (53)$$

in welcher $K$ und $J$ die angegebene Bedeutung haben und $M$ und $\alpha$ Konstante sind. Diese Gleichung besitzt vornehmlich für schwache Ströme Glültigkeit, zur Ermittelung der beiden Konstanten ist man jedoch gezwungen zwei Kapazitätsmessungen bei verschiedenen Stromstärken auszuführen.

Kombiniert man die für schwache Entladungen gültige Formel 53 mit derjenigen für starke Entladungen (Gleichung 52), so erhält man, wie Liebenow[3]) gezeigt hat, eine Gleichung, welche auf ein viel grösseres Gebiet anwendbar ist, nämlich:

$$K = \frac{A'}{1 + \frac{a}{t^n}},$$

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1894, p. 587.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. III. 1896, p. 71.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. IV. 1897, p. 58.

worin $A'$, $a$ und $n$ Konstante bedeuten. Liebenow fand, dass $n$ stets sehr nahe gleich 0,5, so dass nur die Konstanten $A'$ und $a$ für jeden einzelnen Accumulator zu bestimmen bleiben. Es ist also:

$$K = \frac{A'}{1 + \frac{a}{\sqrt{t}}} \qquad (54)$$

In nachstehender Tabelle 17 ist ein Vergleich der nach dieser Gleichung erhaltenen Werte von $K$ mit den gemessenen Kapazitäten wiedergegeben, wobei die Konstanten $A' = 104,326$ und $a = 1,478$ gesetzt wurden.

Tabelle 17.

| Entladedauer $t$ Stunden | Entladestrom $i$ Amp. | Kapazität $K$ beobachtet | Kapazität $K$ berechnet | Differenz |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 42,5 | 42,5 | 42,2 | + 0,3 |
| 2 | 25,3 | 50,5 | 50,1 | + 0,4 |
| 3 | 18,5 | 55,5 | 56,2 | — 0,7 |
| 5 | 12,4 | 62 | 62,8 | — 0,8 |
| 7½ | 9,1 | 68 | 68,2 | — 0,2 |
| 10 | 7,2 | 72 | 71,2 | + 0,8 |
| 20 | 4,0 | 80 | 79,5 | + 0,5 |

In Anbetracht der Unsicherheit, welcher Kapazitätsmessungen unterliegen, ist die Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Werten ausserordentlich zufriedenstellend. Steigert man allerdings die Intensität noch um ein Mehrfaches, so treten grössere Abweichungen auf.

Neuerdings sind auch von Peukert[1]) ausgedehnte Untersuchungen über die Abhängigkeit der Kapazität von der Entladedauer ausgeführt worden. Für eine Corrensbatterie ergaben sich folgende Werte:

| Entladestrom in Ampère | Entladedauer in Stunden | Kapazität in Ampèrestunden |
|---|---|---|
| 10 | 19,8 | 198 |
| 15 | 9,75 | 146 |
| 18 | 8,5 | 153 |
| 20 | 6,5 | 130 |
| 27,2 | 4,41 | 120 |
| 30 | 3,67 | 110 |

Diese Zahlen genügen der Gleichung:

$$J^n t = \text{konst.} \qquad (55)$$

wenn man $n = 1,47$ setzt.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1897, p. 287.

Für einige andere Accumulatorensysteme ergaben sich für *n* folgende Werte:

| System | Type | Wert von *n* |
|---|---|---|
| Acc.-Fabr.-A.-G. (Tudor) | E | 1,35 |
| „ | ES | 1,48 |
| Pollak | SK | 1,36 |
| „ | R | 1,51 |
| Correns | H | 1,72 |
| „ | Q | 1,64 |
| G. Hagen | A | 1,39 |
| „ | B | 1,39 |
| De Khotinsky | N | 1,55 |
| „ | X | 1,55 |
| Gülcher | A | 1,38 |
| „ | C. u. E | 1,36 |

Mittels dieser Konstanten ergiebt für die verschiedenen Systeme Gleichung 55 Entladungszeiten, welche mit den gemessenen Beträgen gut übereinstimmen.

Führt man in die Gleichung an Stelle der Entladungsdauer $t$ die Kapazität $K = Jt$ ein, so erhält man für die Kapazität $K_1$ bei der Stromstärke $J_1$ den Wert:

$$K_1 = K\left(\frac{J}{J_1}\right)^{n-1}$$

wenn beim Strom $J$ die Kapazität $K$ beträgt.

Für den Fall, dass $n$ den Wert 1,66 besitzt, wird diese Gleichung identisch mit der von Schröder gegebenen (Gleichung 52). Später ist von Loppé[1]) an einer grossen Zahl von Typen die Peukert'sche Formel eingehend geprüft worden; es ergab sich eine gute Bestätigung.

Die Gleichungen 52, 53, 54 u. 55 gelten nur für Entladung mit konstanter Stromstärke, eine Bedingung, die bei der praktischen Verwendung des Accumulators nur selten erfüllt ist. Weiter unten werden wir eine Gleichung kennen lernen, welche die Kapazität auch bei variabler Beanspruchung zu berechnen erlaubt, zuvor wollen wir jedoch versuchen, uns theoretisch über den Verlauf der Kapazitätskurve Rechenschaft zu geben.

Zu diesem Zweck wollen wir die Vorgänge in der aktiven Masse genauer verfolgen. Die Plattensubstanz besteht aus festem leitenden Material, welches von feinen Poren durchsetzt ist. Sobald der Entladungsstrom geschlossen ist, beginnt die aktive Masse dem Elektrolyten die Säure zur Sulfatbildung zu entziehen. Die Konzentration in den Poren fällt daher schnell ab und zwar solange bis der Konzentrations-

1) Assoc. des Ingénieurs-Électr. H. 11. 1898. Elektrotechn. Zeitschr. 1898 p. 146.

unterschied gegen die äussere Säure so gross geworden ist, dass der Konzentrationsausgleich durch Diffusion gleich dem Säureverbrauch ist. Es muss also in jedem Augenblick die pro Zeiteinheit in das Innere diffundierte Säuremenge gleich der durch den Strom verbrauchten sein.

Von diesem Gesichtspunkte aus lässt sich leicht mittels des Fickschen Diffusionsgesetzes eine Beziehung zwischen Kapazität und Stromstärke entwickeln, welche wenigstens für geringe Intensitäten annähernde Gültigkeit besitzt.

Bezeichnen wir die Konzentration der äusseren Säure mit $c_a$, die variable Konzentration im Inneren der Pore mit $c_i$, so können wir die pro Sekunde hineindiffundierte Säuremenge für kleine Unterschiede annähernd proportional der Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ setzen. Ausserdem ist dieselbe proportional dem Diffusionskoeffizienten $D$, dem Porenquerschnitt $q$ und umgekehrt proportional der Porenlänge $l$. Wir erhalten also für die in 1 Sek. in die Pore hineindiffundierte Säuremenge $S$ den Ausdruck:

$$S = \frac{D \cdot q\,(c_a - c_i)}{l}.$$

Das durch den Strom pro Sekunde verbrauchte Säurequantum $S'$ ist natürlich proportional der Stromstärke $J$, also:

$$S' = \text{konst.}\, J.$$

Da nun für den stationären Zustand $S = S'$ sein muss, so folgt:

$$\text{konst.}\, J = \frac{D \cdot q\,(c_a - c_i)}{l} \quad \ldots\ldots\ldots \quad (56)$$

Nun beginnt bei Stromschluss die Elektrolyse an den äusseren Schichten der aktiven Masse und dringt proportional der entnommenen Strommenge in das Innere der aktiven Masse ein. Die in Frage kommende Tiefe der Poren ist daher proportional der entnommenen Strommenge $(Jt)$ zu setzen: $l = \text{konst.}\, J \cdot t.$

Ausserdem verengt sich im Verlaufe der Entladung der Porenquerschnitt $q$ beträchtlich, indem an Stelle von Bleisuperoxyd und Bleischwamm immer mehr Bleisulfat tritt, welches ein bedeutend grösseres Volumen einnimmt (vergl. Tab. 14 auf S. 57). Auch diese Veränderung geht proportional $J \cdot t$. Ist der Querschnitt bei Beginn der Entladung $q_0$, so ist er zur Zeit $t$ gefallen auf:

$$q = q_0 - \text{konst.}\, J \cdot t.$$

Nun hat am Schluss der Entladung die elektromotorische Kraft um einen bestimmten Betrag von etwa 0,20 Volt abgenommen und die Konzentrationsdifferenz $(c_a - c_i)$ hat einen bestimmten, und bei allen Kapazitätsmessungen gleichen Wert erreicht, welche sich natürlich leicht berechnen liesse; hier genügt es zu wissen, dass am Schluss der Ent-

ladung $(c_a - c_i)$ bei allen Messungen denselben konstanten Wert besitzt. Die Substitution dieses Resultates und der obigen Werte von $q$ und $l$ in Gleichung 56 ergiebt alsdann:

$$J^2 t + A J t = B,$$

worin $A$ und $B$ Konstante bedeuten. Nun ist die Kapazität:

$$K = J t$$

und wir erhalten daher für die Kapazität bei der Stromstärke $J$ die Gleichung:

$$K = \frac{B}{A + J}.$$

Diese Gleichung ist identisch mit der von Liebenow empirisch aus den Messungen abgeleiteten (Gleichung 53).

In Fig. 18 giebt die punktiert gezeichnete Kurve die Kapazitätswerte wieder, welche sich mittels dieser Gleichung ergeben, wenn man $A = 28{,}9$ und $B = 2632$ setzt. Die berechnete Kurve schmiegt sich bei den geringeren Intensitäten sehr gut an die gemessenen Werte an. Bei grösseren Stromstärken treten jedoch erhebliche Abweichungen auf, welche wohl daher rühren, dass das oben benutzte Fick'sche Diffusionsgesetz auf Elektrolyte nur bei geringen Konzentrationsunterschieden anwendbar ist und diese Bedingung bei Entladung mit stärkeren Strömen nicht mehr zutrifft.

Die obigen Erörterungen und Gleichungen beziehen sich, wie erwähnt, auf Entladung mit konstanter Stromstärke, was bei der technischen Anwendung des Accumulators nur selten zutrifft. Die theoretische Behandlung für den Fall, dass der Accumulator mit variabler Stromstärke entladen wird, ist von Liebenow erfolgreich in Angriff genommen.

Die Strommenge $K_t$, welche man einem Accumulator noch entnehmen kann, nachdem derselbe einige Zeit mit dem Strom $i$ entladen wurde, lässt sich darstellen durch die Gleichung:

$$K_t = K_{max} - \int_0^t i\,dt - \int_0^t dk_t \quad \ldots \ldots \quad (57)$$

wenn wir mit $K_{max}$ die maximale Kapazität bezeichnen, welche man bei Entladung mit sehr schwachem Strom erhalten würde. Das Glied $\int_0^t i\,dt$ stellt die zur Zeit $t$ bereits entnommene Strommenge dar. Der Summand $\int_0^t dk_t$ kann als latenter Inhalt des Accumulators bezeichnet werden. Er trägt dem Umstande Rechnung, dass man bei Entladung mit stärkeren Strömen nicht die maximale Kapazität auszunützen vermag; er wird erst frei, wenn man der Zelle Zeit zur Erholung lässt. Bei Entladung mit sehr schwachem Strom verschwindet derselbe. Der kleine latente In-

halt $dk_t$ ist nun abhängig von der Zeit $dt$, während welcher der Strom $i$ gewirkt hat, ausserdem ist er eine (vorläufig noch unbekannte) Funktion $\varphi(i)$ der Stromstärke und drittens eine Funktion $f(\tau)$ der Zeit, welche seit Beginn der Entladung verflossen ist. Wir können daher schreiben:

$$dk_t = \varphi(i) \cdot f(\tau) dt,$$

woraus folgt:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t [i + \varphi(i) f(\tau)] dt \quad \ldots \ldots \quad (58)$$

Zur Bestimmung von $\varphi(i)$ und $f(\tau)$ können wir die obige empirische Beziehung (Gleichung 54) für Entladung mit konstanter Stromstärke benutzen. Bei vollständiger Entladung mit konstantem $i$ wird $K_t = 0$, $i$ und $\varphi(i)$ sind konstant und für $\tau$ ist $t$ zu setzen; Gleichung 58 nimmt dann die Form an:

$$0 = K_{\max} - it - \varphi(i) \int_0^t f(t)\, dt$$

oder:

$$it = \frac{K_{\max}}{1 + \frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt}.$$

In dieser Form geschrieben ähnelt diese Gleichung vollkommen der empirisch gefundenen Gleichung 54. Ein Vergleich mit der letzteren ergiebt sofort:

$$\frac{\varphi(i)}{i} \frac{1}{t} \int_0^t f(t)\, dt = a \cdot t^{-0,5}.$$

Setzen wir $\frac{\varphi(i)}{i} = c$, so wird:

$$\int_0^t f(t)\, dt = \frac{a}{c} t^{0,5}.$$

Durch Differentiation ergiebt sich:

$$f(t) = \frac{a}{2c} t^{-0,5}$$

oder da $t$ mit $\tau$ vertauscht war,

$$f(\tau) = \frac{a}{2c\sqrt{\tau}}.$$

Die Substitution der Werte von $\varphi(i)$ und $f(\tau)$ ergiebt schliesslich den Ausdruck:

$$K_t = K_{\max} - \int_0^t \left(1 + \frac{a}{2\sqrt{\tau}}\right) i\, dt, \quad \ldots \ldots \quad (59)$$

dessen Konstanten mittels Gleichung 54 aus Entladeproben mit konstantem Strom zu entnehmen sind. Für den Fall, dass $i$ als Funktion von $t$ be-

kannt ist, lässt sich die Integration ausführen; in der Praxis trifft dies jedoch selten zu und wird man daher die Entladung in eine grössere Zahl von Einzelentladungen zerlegen und diese für sich berechnen müssen.

Will man die Gleichung dazu benutzen, um für eine gegebene Beanspruchung die Grösse des Elementes zu bestimmen, so wird man von der zu benutzenden Plattensorte zunächst für 1 qdm Oberfläche die Konstanten $K_{max}$ und $a$ bestimmen. Für die gesuchte Oberfläche von z. B. $n$ qdm wird dann $K_{max}$ $n$-mal so gross und $a$ $n$-mal kleiner in Rechnung zu setzen sein.

Sind die Werte der Konstanten auf 1 qdm bezogen $K'_{max}$ und $a'$, so gilt für das ganze Element, da bei vollständiger Entladung $K_t = 0$:

$$0 = nK'_{max} - \int_0^t i\,dt - \frac{a'}{2n}\int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}}\,dt. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (60)$$

Berechnet man aus der gegebenen Beanspruchung nun die Werte von:

$$\int_0^t i\,dt = B \text{ und } \frac{a'}{2}\int_0^t \frac{i}{\sqrt{\tau}} \cdot dt = C$$

und setzt diese in die Gleichung:

$$n = \frac{1}{2}\frac{C}{A} + \sqrt{B + \frac{1}{4}\left(\frac{C}{A}\right)^2}.$$

welche sich aus Gleichung 60 unmittelbar ergiebt ($K_{max} = A$ gesetzt), so erhält man die Zahl der Quadratdecimeter Plattenoberfläche, welche das Element für die gegebene Beanspruchung besitzen muss.

c) Einfluss der Plattendicke. Aus den Erörterungen des vorigen Abschnittes geht unmittelbar hervor, dass auch die Dicke der aktiven Schicht auf die Kapazität von grossem Einfluss sein muss. Ist die wirksame Substanz in dünner Schicht mit grosser Oberfläche verteilt, so kann die Säure leichter in das Innere der Platte eindringen, als wenn das aktive Material eine dicke Platte von kleiner Oberfläche bildet. Elemente mit dünnen Platten besitzen daher eine erheblich grössere Kapazität als solche von gleichem Gewicht, aber dicken Elektroden.

Liebenow fand, dass der Einfluss der Plattenstärke sich annähernd wiedergeben lässt durch die Gleichung:

$$K = \frac{M'}{1 + \alpha' J \cdot d},$$

worin $M'$ und $\alpha'$ Konstante, $J$ die Stromstärke und $d$ die Plattendicke bedeutet. Ebenso wie Gleichung 53 lässt sich auch diese Formel einfach aus den Diffusionsvorgängen in der Elektrodensubstanz ableiten.

Leider besitzen sehr dünne Platten, eben infolge des tiefen Eindringens der Stromwirkung, nur eine geringe Lebensdauer, so dass die Verwendung derselben in der Praxis ausgeschlossen ist.

d) Einfluss der Säuredichte. Der Einfluss der Säuredichte auf die Kapazität eines Sammlers ist zuerst von Heim [1]) eingehend untersucht. Ein Tudor-Accumulator und ein Sammler der Electrical Power Storage Co. (Julien, Huber) wurden nacheinander mit Säuren verschiedener Dichte gefüllt, mehrmals geladen, entladen und sodann einer Kapazitätsmessung unterzogen. Die Resultate der Untersuchung enthält Fig. 19. Die angegebenen Säuredichten sind nach Entladung gemessen. Die Kapazität steigt mit zunehmender Säurekonzentration schnell an, erreicht bei einer Dichte von 1,1 (16 %) ein Maximum und fällt bei grösserer Dichte wieder stark ab.

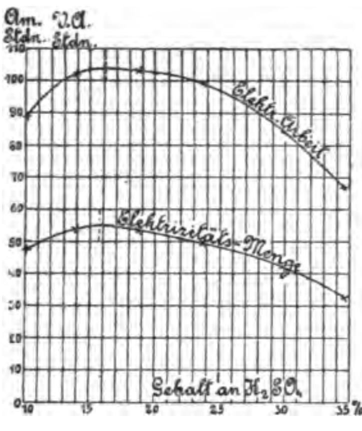


Fig. 19.

Kürzlich sind von Earle [2]) eingehende Messungen über den Einfluss des Säuregehaltes auf die Kapazität ausgeführt und zwar an 6 mm und 10 mm starken Platten. Die beobachteten Kapazitäten enthält Fig. 20.

Das Kapazitätsmaximum zeigt sich auch in diesen Messungen sehr ausgeprägt, dasselbe liegt jedoch hier bei der Dichte 1,22 bis 1,27 (30 bis

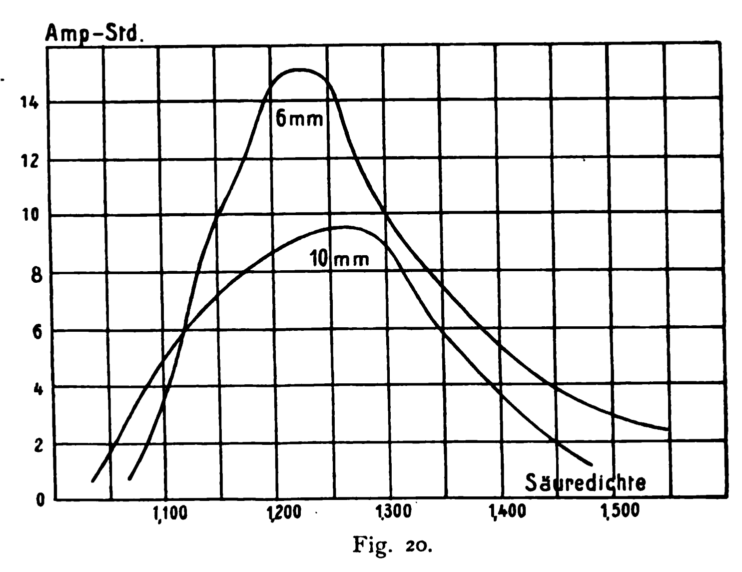



Fig. 20.

34 %) also merklich höher als bei den Messungen von Heim. Diese Verschiebung des Maximums ist vermutlich dadurch herbeigeführt, dass bei Earle

1) Elektrotechn. Zeitschr. X, H. 4. 1889.
2) Zeitschr. f. Elektrochem. II, p. 519. 1895/96.

die Entladung sogleich auf die Ladung folgte, während Heim die Messung erst vornahm, nachdem der Accumulator 15 bis 18 Stunden geladen gestanden hatte. Bei einer Säure von über 20 % $H_2SO_4$ nimmt aber nach den Beobachtungen von Heim der Entladungsbetrag mit der Zeit zwischen Ende der Ladung und Anfang der Entladung infolge von Sulfatisierung (vergl. Kap. X) merklich ab, und zwar um so mehr je konzentrierter die Säure ist. Auch Schenek hat gefunden, dass die Kapazität seines Sammlers am grössten war, wenn die Säure die Dichte 1,22 bis 1,25 hatte.

Es fragt sich nun, wie das in Fig. 19 u. 20 wiedergegebene Verhalten der Kapazität bei Veränderung der Säuredichte theoretisch zu erklären sei. Nach den Erörterungen des Kap. VIII sollte man vermuten, dass die Kapazität mit zunehmender Säuredichte dauernd ansteigen würde. Zwar ist von vornherein anzunehmen, dass bei höheren Konzentrationen (über 40 %) die gesteigerte Selbstentladung und namentlich Sulfatisierung der Vermehrung der Kapazität hinderlich sein werden, doch reicht dieser Einfluss bei weitem nicht aus, das starke Abfallen der Kurven oberhalb der Dichte 1,22 zu erklären. Das Kapazitätsmaximum dürfte vielmehr auf folgende Weise zu stande kommen.

Bei Beginn der Entladung treten die Stromlinien zunächst vornehmlich in die äusseren Schichten der aktiven Masse ein, wo sie den geringsten Widerstand finden. In dem Masse jedoch, wie sich an den äusseren Schichten die Konzentrationspolarisation ausbildet, dringen die Stromlinien immer weiter in das Innere der Elektrode ein und zwar in solcher Dichte, dass überall der Spannungsverlust ($J.\ W.$) in den Poren gleich der an den äusseren Schichten herrschenden Polarisation ist. Diese Bedingung muss notwendig erfüllt sein, da die aktive Masse (Blei sowohl wie Bleisuperoxyd) sehr gut metallisch leitet und daher im Innern der Poren das gleiche Potential wie ausserhalb besitzen muss. Hat die Polarisation an den äusseren Schichten den Wert von 0,2 Volt erreicht, so ist die Spannung des Accumulators gleichfalls um 0,2 Volt gesunken und die Entladung wird abgebrochen. In diesem Augenblick sind nun die Stromlinien soweit in die wirksame Masse eingedrungen, dass der Spannungsverlust in den Poren, d. h. das Produkt von Stromstärke und Porenwiderstand ($J \cdot W$), gleichfalls den Wert 0,2 Volt erreicht hat. Der Widerstand der Poren ist nun bedingt durch die Leitfähigkeit der dieselben erfüllenden Schwefelsäure, das Produkt $J \cdot W$ wird mithin um so später den Wert 0,2 erreichen und wir erhalten eine um so grössere Kapazität, mit je besser leitender Säure die Poren erfüllt sind.

Nun nimmt bekanntlich die Leitfähigkeit der Schwefelsäure mit steigender Konzentration anfangs zu, erreicht bei 30 % $H_2SO_4$ (Dichte 1,224) ein Maximum und fällt dann wieder. Nach obigen Erörterungen muss daher auch die Kapazität bei einer Dichte von 1,224 ein Maximum erreichen, was die obigen Messungen vortrefflich bestätigen.

e) Einfluss der Temperatur. Die Erörterungen des vorigen Abschnittes lassen deutlich erkennen, dass die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmend für die Kapazität eines Sammlers ist; hieraus geht unmittelbar hervor, dass auch die Temperatur von grossem Einfluss sein muss, da die Leitfähigkeit in hohem Grade von derselben abhängig ist. Nach den Messungen von F. Kohlrausch steigt die Leitfähigkeit von 20 prozentiger Säure um ca. 1,5% pro Grad Temperaturerhöhung.

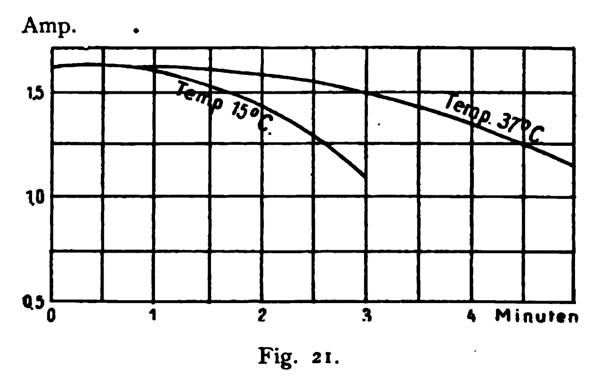



Fig. 21.

Die Kapazität muss folglich gleichfalls ausserordentlich stark mit wachsender Temperatur ansteigen, zumal auch die Diffusion durch Temperaturerhöhung sehr beschleunigt wird. Die Fig. 21 giebt Entladekurven einerZelle bei 15 und 37 Grad wieder.[1])

Die Zelle wurde in einen konstanten Widerstand entladen, die angegebenen Stromstärken sind daher annähernd den Klemmenspannungen der Zelle proportional Eine Erhöhung der Temperatur um 22° steigert die Kapazität um ca. 50%; der Temperatureinfluss ist mithin thatsächlich ausserordentlich gross. Die Erhöhung, welche die elektromotorische Kraft durch Temperatursteigerung erfährt, ist bei den gebräuchlichen Säuredichten so gering, dass sie nur verschwindend wenig die Kapazität beeinflusst.

---

XIII.

## Wirkungsgrad und Nutzeffekt.

In dem vorigen Kapitel wurde die Leistungsfähigkeit eines Sammlers bei verschiedener Strombeanspruchung und verschiedenen äusseren Bedingungen behandelt und es bleibt jetzt noch die Frage zu beantworten, wie sich die Leistung bezüglich der Strommenge und elektrischer Arbeit bei der Entladung zu der bei der Ladung aufgewandten Strommenge bezw. Arbeit verhält, d. h. wie hoch sich das Güteverhältnis des Bleiaccumulators stellt.

Hierbei ist also zu unterscheiden zwischen dem Güteverhältnis bezüglich der Elektrizitätsmenge und demjenigen bezüglich der elektrischen

1) Den Messungen von Gladstone und Hibbert entnommen. Elektrotechn. Zeitschr. 1892. p. 436.

Arbeit. Das erstere bezeichnet man meist mit „Wirkungsgrad" und drückt es aus durch den Quotienten von der bei der Entladung erhaltenen, in Ampèrestunden gemessenen Strommenge, durch die bei der Ladung der Zelle zugeführte Strommenge. Bezeichnen wir den Wirkungsgrad mit $G$, die Lade- bezw. Entladestromstärke mit $J_l$ bezw. $J_e$, die Lade- bezw. Entladedauer mit $t_l$ bezw. $t_e$, so ist:

$$G = \frac{J_e t_e}{J_l t_l}$$

oder bei mit der Zeit veränderlichem Strom natürlich:

$$G = \frac{\int_0^{t_e} J_e \, dt}{\int_0^{t_l} J_l \, dt}.$$

$G$ ist stets kleiner als 1, doch erhält man auch in der Praxis bei einigermassen rationeller Ladung Wirkungsgrade von 0,94 bis 0,96. Die geringen Verluste an Strommenge von 4 bis 6 % rühren von Selbstentladung und besonders von der Gasentwicklung her, welche bei der Ladung mit stärkeren Strömen schwer vollständig zu vermeiden ist.

Der Wirkungsgrad fällt mit zunehmender Säuredichte und Stromstärke nur wenig, erst bei sehr hoher Stromdichte wird ein merklicher Bruchteil des Stromes zur Gasbildung verbraucht. Die Grösse desselben ist wesentlich bedingt durch die Reinheit der zur Herstellung des Accumulators verwandten Materialien; bei Benutzung von mit Platinsalzen verunreinigter Säure kann der Wirkungsgrad auf 0,3 und weniger herunter gehen.

Von erheblich grösserer Bedeutung als der Wirkungsgrad ist für die Praxis das Arbeitsgüteverhältnis, welches als „Nutzeffekt" des Sammlers bezeichnet wird und das Verhältnis der bei Entladung im äusseren Kreise gewonnenen zu der bei der Ladung zwischen den Klemmen des Sammlers aufgewandten elektrischen Arbeit darstellt. Behalten wir für Stromstärke und Zeit die obige Bezeichnung bei und nennen die Klemmenspannung bei Ladung und Entladung $K_l$ und $K_e$, so ergiebt sich der Nutzeffekt $N$ zu:

$$N = \frac{\int_0^{t_e} K_e J_e \, dt}{\int_0^{t_l} K_l J_l \, dt}$$

oder wenn Ladung und Entladung mit konstanter und gleicher Intensität ausgeführt werden:

$$N = \frac{\int_0^{t_e} K_e \, dt}{\int_0^{t_l} K_l \, dt}.$$

Die Werte dieser Integrale werden durch die Fläche dargestellt, welche die Lade- und Entladekurve mit Abscissenachse und Ordinatenaxe einschliesst (vergl. Fig. 7 Seite 59); das Verhältnis dieser Flächen stellt also den Nutzeffekt dar und die Differenz derselben, nämlich das von den beiden Kurven eingeschlossene Flächenstück, den Energieverlust, welcher mit der Aufspeicherung im Accumulator verbunden ist.

Der Arbeitsnutzeffekt beträgt durchschnittlich 0,75—0,85 (75—85 %), obgleich man bei der Entladung, wie wir eben sahen, fast die ganze bei der Ladung aufgewandte Strommenge zurückerhält. Der Energieverlust ist also fast ausschliesslich durch den Unterschied zwischen Lade- und Entladespannung, also durch die an den Elektroden auftretende Konzentrationspolarisation verursacht. Der Spannungsverlust infolge des inneren Widerstandes ist dank der Kleinheit des letzteren (vergl. Kap. XI) ausserordentlich gering; er beträgt bei der gebräuchlichen Säure- und Stromdichte selten mehr als 3 %.

Die Wärme, welche in der Zelle infolge des Arbeitsverlustes auftritt, wird mithin nicht in Form von Joule'scher Wärme, sondern durch den ständigen Ausgleich der verschieden konzentrierten Säureschichten in Form von Verdünnungswärme erzeugt.

Die Vermischung der verschieden konzentrierten Säure erfolgt vornehmlich durch Diffusion, teilweise auch durch Konvektion (Schlieren) und zu geringem Teil, namentlich nach Öffnung des Stromes, durch Konzentrationsströme von der auf Seite 44 beschriebenen Art. Um einen Anhalt zu bekommen über den Einfluss, welchen Stromstärke und Säuredichte auf den Energieverlust ausüben, wollen wir uns Diffusion und Konvektion ausgeschaltet und den Konzentrationsausgleich lediglich durch lokale Konzentrationsströme herbeigeführt denken. Der Arbeitsbetrag, welcher durch den Accumulatorenstrom zur Erzeugung und Erhaltung der Konzentrationsdifferenz aufgebraucht wird, muss dann gleich der Arbeit sein, welche man bei dem Konzentrationsausgleich durch die lokalen Ströme in maximo zu gewinnen vermag.

Der Energieverlust $\varepsilon$ im Accumulator ist daher gleich der durch die Konzentrationsströme erzeugten Wärmemenge zu setzen; mithin gleich:

$$\varepsilon = i^2 w t \text{ Voltkoulomb,}$$

wenn wir mit $i$ die Summe der Stromstärken, mit $w$ die Summe der Widerstände und mit $t$ die Zeit in Sekunden aller in den Platten verlaufenden Konzentrationsströme bezeichnen. Der Widerstand $w$ setzt sich zusammen aus dem Widerstand der Plattensubstanz und demjenigen der in den Poren enthaltenen Säure. Da nun ersterer gegen letzteren verschwindend klein ist, so können wir setzen:

$$w = \frac{\gamma}{k},$$

wenn $\gamma$ die Widerstandskapazität der Plattenporen und $k$ die mittlere Leitfähigkeit der Säure in der Elektrodensubstanz bezeichnet. Es wird also:

$$\varepsilon = \gamma \frac{i^2 t}{k} \text{ Voltkoulomb.}$$

Nun ist bei konstanter Stärke des Accumulatorstromes auch die elektromotorische Kraft konstant, es muss daher auch das Konzentrationsgefälle in den Platten einen konstanten Wert besitzen; d. h. es wird durch die lokalen Konzentrationsströme die Säure ebenso schnell ersetzt bez. fortgeschafft, wie sie durch den Accumulatorstrom verbraucht bez. gebildet wird. Da nun die Ausgleichgeschwindigkeit des Konzentrationsgefälles proportional $i$, die Bildungsgeschwindigkeit aber proportional der Stärke des Accumulatorstromes $J$ ist und für einen stationären Zustand erstere gleich der letzteren sein muss, so folgt, dass $i^2$ proportional $J^2$ ist. Stellt $C$ den Proportionalitätsfaktor dar, so wird der Energieverlust:

$$\varepsilon = C \frac{\gamma}{k} J^2 t \text{ Voltkoulomb.}$$

Diese Formel stellt die Abhängigkeit des Energieverlustes von dem mechanischen Bau (Porosität) der Platten (durch $\gamma$), von der Leitfähigkeit der Plattensäure, von der Stromstärke und der Zeit dar.

Da die Säure in den Platten bei der Ladung konzentrierter, bei der Entladung verdünnter ist als aussen, so würde bei der Ladung $\varepsilon$ ein Minimum erreichen bei Verwendung von Accumulatorsäure, welche etwas verdünnter ist als diejenige von maximaler Leitfähigkeit, bei der Entladung dagegen bei Anwendung von Säure, welche konzentrierter ist als letztere. Bei annähernd gleicher Lade- und Entladestromstärke arbeitet der Accumulator daher mit maximalem Nutzeffekt, wenn er mit Säure von maximaler Leitfähigkeit, d. h. mit Säure von 30,4 % $H_2SO_4$ und der Dichte 1,224 gefüllt ist.

Bestimmend für den Nutzeffekt ist mithin ebenso wie für die Kapazität die Leitfähigkeit des Elektrolyten. Thatsächlich haben nun auch die Untersuchungen von Heim ergeben, dass das Maximum des Nutzeffektes mit demjenigen der Kapazität nahezu zusammenfällt, wie dies die Nutzeffektkurve der Fig. 19 auf Seite 94 zeigt: Das Maximum liegt zwar bereits bei 22 prozent. Säure (gemessen im geladenen Zustand), doch ist diese Verschiebung des Maximums sehr wahrscheinlich durch die längere Pause zwischen Ladung und Entladung herbeigeführt (vergl. Seite 95). Nach den Messungen von Earle scheint das Maximum des Nutzeffektes ziemlich genau bei 30 prozent. Säure zu liegen (vergl. Fig. 20), das gleiche folgt auch aus den Untersuchungen von Schenek.

Die Thatsache, dass die Leitfähigkeit der Säure von so grossem Einfluss auf den Nutzeffekt ist, geht auch unmittelbar aus den Erörterungen von Seite 95 hervor. Dort ergab sich, dass die Stromlinien um so tiefer in das Innere einzudringen vermögen, je besser leitend die Säure ist.

Die Stromlinien können sich daher bei Verwendung bestleitender Säure auf die maximale Oberfläche ausbreiten, wodurch die Polarisation zu einem Minimum wird. Sehr einfach findet auch das rasche Ansteigen des Nutzeffektes mit der Temperatur und das Abfallen desselben bei Zusatz schlecht leitender Stoffe zur Säure, wie gelatinöser Kieselsäure u. dgl., seine Erklärung durch die Zunahme bezw. Abnahme der Leitfähigkeit $k$.

Die an verschiedenen Accumulatorentypen vorgenommenen Messungen haben z. B. ergeben, dass die Leitfähigkeit der Accumulatorsäure durch Gelatinieren mit Kieselsäure auf etwa die Hälfte ihres Wertes herabsinkt. Nach unserer Formel müsste sich daher der Energieverlust bei einem Accumulator mit gelatinierter Säure doppelt so gross ergeben, wie bei einem Accumulator mit reiner Säure. Nach den in Schoops Werk „Die Sekundärelemente" mitgeteilten Messungen des Verfassers betrug die Differenz zwischen Lade- und Entladearbeit eines Örlikonaccumulators, wenn er mit reiner Säure gefüllt war, 51,04 Wattstunden, bei Verwendung gelatinierter Säure jedoch 101,5 Wattstunden, also fast genau doppelt so viel. Aus den Messungen berechnet sich der Wert von $J^2 t$ im ersten Fall zu 4134, im zweiten zu 4017. Nach obiger Formel müsste daher der Energieverlust des Accumulators mit gelatinierter Säure $2 \cdot 4017/4134 = 1{,}95$ mal grösser sein als mit reiner Säure, während ihn die Messung als 1,98 mal grösser ergeben hat.

Um einen exakten Ausdruck für die Abhängigkeit des Energieverlustes von der Stärke des Accumulatorstromes zu erhalten, müsste man die Verengerung der Plattenporen während des Stromdurchganges in Rechnung setzen, ähnlich wie dies auf Seite 90 geschehen ist, um den Einfluss der Stromstärke auf die Kapazität zu ermitteln. Da es jedoch gegenwärtig noch an hinreichend genauen Messungen fehlt, um eine solche Formel prüfen zu können, so nehmen wir von der Ableitung derselben Abstand.

In erster roher Annäherung kann man für Überschlagsrechnungen $\frac{\gamma}{k}$ als unabhängig von $J$ betrachten und dann für den Arbeitsverlust setzen:

$$\varepsilon = C J^2 t \quad (C = \text{konst.}).$$

Wählt man die Konstante $C$ so, dass der ebenfalls $J^2 t$ proportionale Energieverlust durch die Joule'sche Wärme mit einbegriffen ist, so giebt obige Formel den gesamten im Accumulator auftretenden Energieverlust mit alleiniger Ausnahme der sehr geringen durch Selbstentladung und Gasentwicklung verursachten Verluste.

Der Arbeitsverlust kann also in erster Annäherung dem Quadrat der Stromstärke proportional gesetzt werden; er verhält sich so, als

wenn er durch einen grossen inneren Widerstand verursacht wäre. Eine Prüfung der Beziehung enthält Tabelle 18; dieselbe giebt Messungen an einer Tudorbatterie und an einer Correnbatterie wieder. Erstere sind von Berner, Conz, Peukert und Voller, letztere von Germershausen, Heim, W. Kohlrausch und Seifert ausgführt. Kolumne 5 enthält die mittels obiger Formel aus dem Energieverlust abgeleiteten Werte von $C$. Zur Berechnung wurden drei aufeinander folgende Messungen verwandt, bei denen $J$ nicht allzu verschieden war. Der Wert von $C$ ist bei beiden Batterien so konstant, als man es von einer derartigen technischen Messung nur erwarten kann, obgleich $J^2$ um das Vierfache variiert. Die stärkere Abweichung des zweiten Wertes der Correnbatterie ist wohl durch irgend eine Störung bei der Messung zu erklären, wie auch der abnorm hohe Nutzeffekt von 91 Prozent beweist.

Um einen Anhalt zu geben, wie weit eine solche Konstante die Änderung des Nutzeffektes mit der Stromstärke zu ermitteln erlaubt, sind in der letzten Kolumne der Tabelle 18 die aus dem Mittelwert von $C$ (für Tudorbatterie 0,0017, für Correnbatterie 0,00085) und der Ladungsarbeit berechneten Nutzeffekte der Entladung neben die gemessenen gestellt.

Tabelle 18.

| | Versuchsdauer in Stunden | Stromstärke im Mittel Ampères | Wattstunden | $C$ | Arbeitsnutzeffekt der Entladung gemessen | Arbeitsnutzeffekt der Entladung berechnet | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ldg. | 5,4 | 134,3 | 1670 | | | | Tudorbatterie |
| Entldg. | 4,5 | 152,7 | 1320 | 0.0019 | 0,76 | 0,79 | |
| Ldg. | 5,5 | 139,6 | 1800 | | | | |
| Ldg. | 4,37 | 175 | 1830 | | | | |
| Entldg. | 3,45 | 195 | 1280 | 0,0017 | 0,75 | 0,75 | |
| Ldg. | 3,83 | 179,3 | 1600 | | | | |
| Entldg. | 2,0 | 311 | 1130 | | | | |
| Ldg. | 2,38 | 292 | 1720 | 0,0015 | 0,65 | 0,61 | |
| Entldg. | 2,0 | 302 | 1110 | | | | |
| Ldg. | 6,30 | 157 | 2170 | | | | Correnbatterie |
| Entldg. | 6,03 | 154,7 | 1850 | 0,0009 | 0,87 | 0,88 | |
| Ldg. | 6,00 | 155 | 2060 | | | | |
| Ldg. | 4,78 | 178,8 | 1910 | | | | |
| Entldg. | 4,60 | 196,7 | 1780 | 0,0005 | 0,91 | 0,86 | |
| Ldg. | 4,90 | 183,4 | 1990 | | | | |
| Ldg. | 2,63 | 309 | 1570 | | | | |
| Entldg. | 2,70 | 316,5 | 1950 | 0,0008 | 0,78 | 0,77 | |
| Ldg. | 2,43 | 318,0 | 1500 | | | | |

Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass die Eigenschaft des Bleischwammes und des Bleisuperoxydes, gut metallisch zu leiten, es ist, welche die Ausbreitung der Stromlinien auf eine sehr grosse Oberfläche ermöglicht und daher gestattet den Accumulator mit hohen Stromstärken zu beanspruchen. In der That vertragen von den galvanischen Elementen, welche mit festen, schwer löslichen Depolarisatoren arbeiten, nur diejenigen eine starke Stromentnahme, bei welchen diese Depolarisatoren metallisch leitende Körper sind. Das mit leitendem Kupferoxyd bezw. Mangansuperoxyd konstruierte Cupron- und Leclanché-Element kann daher mit einer weit höheren Stromdichte beansprucht werden, ohne sich zu polarisieren, als die mit nichtleitenden Quecksilbersalzen aufgebauten Elemente (Clark-Calomelelement), obgleich Mercurosulfat und Mercurochlorid wohl beträchtlich löslicher sind als Mangansuperoxyd und Kupferoxyd. Bei der Konstruktion eines jeden, technisch brauchbaren Elementes, welches feste, schwer lösliche aktive Stoffe enthält, ist daher für metallische Leitfähigkeit der letzteren notwendig zu sorgen.

---

## XIV.

## Vorgänge in der Zelle während der Formation.

Das in Kapitel VIII geschilderte Verhalten des Accumulators während Ladung und Entladung bezog sich auf den gebrauchsfertigen Zustand desselben, es bleiben daher noch die Vorgänge in der Zelle während der Formierung zu behandeln. Hierbei ist zu unterscheiden zwischen der sogenannten Planté-Formation, bei welcher die wirksame Masse aus dem Bleiträger selbst gebildet wird, und der Formation von nach Faure hergestellter Zellen, bei welcher Bleischwamm und Superoxyd aus auf den Bleiträger aufgetragenen Bleiverbindungen erzeugt werden. Wir wollen zunächst die letztere Formierungsart betrachten.

a) Formation von Faure-Accumulatoren: Faure-Platten werden bekanntlich hergestellt, indem Bleioxyd mit verdünnter Schwefelsäure (auch wohl mittels Lösungen von saurem Natriumsulfat oder Bittersalz) zu einem Brei angerührt und dann auf gitterförmige oder gerippte Bleiplatten aufgetragen wird. Im Verlauf von einigen Stunden vereinigt sich die Schwefelsäure mit dem Bleioxyd zu basischem Sulfat, wodurch die Masse erhärtet (abbindet). Die hart gewordene Paste besteht also aus einem Gemisch von basischem Bleisulfat, neutralem Bleisulfat und unzersetztem Bleioxyd.

Wurde an Stelle von Bleiglätte Mennige oder ein Gemisch der beiden Oxyde verwandt, so enthält die Paste ausserdem noch Bleisuperoxyd, welches sich nach der Gleichung:

$$Pb_3O_4 + 2H_2SO_4 = PbO_2 + 2PbSO_4 + 2H_2O$$

bildet. Bei Anwendung von Glycerinschwefelsäure befindet sich in der Paste auch Bleiglycerat.

Zum Zwecke der Umwandlung des Bleisulfates in Superoxyd und Bleischwamm werden die Platten in verdünnter Säure oder Lösungen von saurem Natriumsulfat, Bittersalz u. dergl. der Stromwirkung unterworfen.

Wir wollen jetzt die günstigsten Bedingungen für diese Umwandlung zu ermitteln suchen und zwar zunächst für die Bleischwammelektrode. Hier handelt es sich darum, aus der Bleisulfatlösung, welche die Paste liefert, die Bleiionen zur Abscheidung zu bringen. Die Erfahrung lehrt nun, dass man bei der elektrolytischen Reduktion mit stärkeren Strömen eine grosse Menge freien Wasserstoffes enthält. Es wird also ein Teil des Stromes nutzlos zur Wasserelektrolyse verwandt.

Diese Thatsache erklärt sich auf folgende Weise. Bei Beginn der Elektrolyse befindet sich in unmittelbarer Nähe des leitenden Bleikernes, wo die Elektrolyse stattfindet, eine gesättigte Bleisulfatlösung. Infolge der grossen Überspannung, welche die Wasserstoffentwicklung am Blei erleidet (vergl. S. 9), wird daher zunächst kein Wasserstoff, sondern nur Blei abgeschieden.

Die Spannung, welche an der Elektrode herrscht, ist im Sinne der osmotischen Theorie gegeben durch den Ausdruck (Seite 26):

$$\varepsilon_p = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_p}{\left[\overset{++}{Pb}\right]}.$$

worin $C_p$ die Lösungstension des Bleischwammes für Bleiionen und $\left[\overset{++}{Pb}\right]$ die Konzentration der Bleiionen in der Sulfatlösung darstellt. Elektrolysieren wir mit stärkeren Strömen, so werden die Bleiionen in der Nähe des Leiters schneller herauselektrolysiert, als sie durch Diffusion aus der Sulfatmasse ersetzt werden, da das grobkörnige Sulfat der Paste sich nur langsam nachlöst. Die Folge hiervon ist, dass die Konzentration der Bleiionen sinkt und daher nach obiger Gleichung die Spannung $\varepsilon_p$ ansteigt. Dieses Ansteigen der Kathodenspannung wird solange dauern, bis $\varepsilon_p$ die Grösse erreicht hat, welche zur Abscheidung von Wasserstoff an einer Bleifläche erforderlich ist.[1]) Von diesem Augenblick an werden

1) Nach Seite 75 beträgt diese Spannung gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen 0,64 Volt.

neben Bleiionen auch Wasserstoffionen abgeschieden werden und es gilt neben obiger Gleichung auch:

$$\varepsilon'_p = RT \ln \frac{C_H}{\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]},$$

worin $C_H$ die Lösungstension des Wasserstoffes an einer Bleifläche[1]), an welcher Wasserstoff entwickelt wird, und $\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]$ die Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten darstellt.

Im Falle, dass gleichzeitig Blei und Wasserstoff abgeschieden werden, ist natürlich $\varepsilon_p = \varepsilon'_p$. Wollen wir bewirken, dass neben Blei möglichst wenig Wasserstoff zur Abcheidung gelangt, so müssen wir dafür sorgen, dass $\varepsilon'_p$ grösser als $\varepsilon_p$ d. h. wir müssen den Wert von $\left[\overset{+}{\mathrm{H}}\right]$ möglichst klein und den Wert von $\left[\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right]$ möglichst gross zu machen suchen. Die erste Bedingung können wir leicht erfüllen, indem wir an Stelle von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt die Lösung eines neutralen Sulfates anwenden, welche nur wenig $\overset{+}{\mathrm{H}}$-Ionen enthält. In der That hat ja auch die Erfahrung längst gelehrt, dass die Formation in neutraler Lösung schneller vor sich geht als in verdünnter Säure. Als Elektrolyt eignen sich Lösungen von Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat u. dgl. Die Anwendung der Alkalisulfate ist jedoch weniger zweckmässig, da sich bei der Elektrolyse an der Kathode freies Alkali bildet, welches das Sulfat in Hydroxyd verwandelt, das letzere teilweise löst und so die Paste lockert. Zweckmässiger ist die Verwendung von Lösungen aus Magnesiumsulfat (Bittersalz) oder Aluminiumsulfat, bei deren Elektrolyse an der Kathode gallertartiges Hydroxyd entsteht, welches vollkommen unschädlich ist und durch die bei der Formation frei werdende Säure von selbst wieder fortgelöst wird. Die Theorie ergiebt also unmittelbar als günstigsten Elektrolyt Lösungen, welche von der Praxis längst als zweckmässig erkannt sind.

Die zweite Möglichkeit, die Formation zu beschleunigen, indem man die Konzentration der $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen steigert, lässt sich bei Gegenwart von Sulfaten ($\overset{--}{\mathrm{SO_4}}$-Ionen) nicht verwirklichen. Man kann nur der Verarmung an $\overset{++}{\mathrm{Pb}}$-Ionen durch die Elektrolyse entgegenwirken, indem man die Löslichkeit des Bleisulfates steigert. Dies kann leicht durch Zusatz eines Ions geschehen, welches mit den Bleiionen ein schwach dissociiertes Salz bildet.

Ein derartiges Ion ist z. B. das Ion der Essigsäure ($\mathrm{CH_3\overset{-}{C}OO}$). Fügt man Natriumacetat zu einer Bleisulfatlösung, so addieren die Acetionen

1) Diese ist infolge der Verzögerung der Wasserstoffentwicklung an einer Bleifläche (Überspannung Seite 9) erheblich grösser als an einer Platinfläche.

solange $\overset{++}{Pb}$-Ionen, bis das gebildete undissociierte Bleiacetat sich im Dissociationsgleichgewicht mit den vorhandenen Bleiionen befindet.

Es wird hierdurch die Lösung zwar nicht an Bleiionen, aber an Bleisalz beträchtlich angereichert und das vorhandene Bleiacetat bildet gleichsam ein Reservoir für Bleiionen, indem es dieselben durch Dissociation abspaltet, sobald die Konzentration der letzteren durch die Elektrolyse vermindert wird. Der Versuch lehrt auch, dass die Formation durch Zusatz von Natriumacetat sehr beschleunigt wird. Ähnlich wie Acetionen wirken alle Ionen schwacher Säuren, welche ein lösliches Bleisalz bilden. Leider steht der praktischen Ausnutzung dieses Kunstgriffes die Schwierigkeit entgegen, dass die letzten Spuren des Zusatzes nur schwer aus der fertigen Platte zu entfernen sind und bei nicht vollständiger Entfernung leicht Anlass zu Bleiwucherungen und anderen Störungen geben.

Wir wenden uns jetzt der Formation der positiven Elektrode zu. Hier handelt es sich darum, die Bedingungen für die Abscheidung der Superoxydionen möglichst günstig zu wählen, um die gleichzeitige Abscheidung von Sauerstoff zu beschränken. Am wirksamsten ist es hier, die äusserst geringe Konzentration der $PbO_2$-Ionen so viel wie irgend möglich zu steigern. Nun ist nach Gleichung 11 (Seite 24) die Konzentration der Superoxydionen durch diejenige der Bleiionen und Wasserstoffionen gegeben durch

$$\left[\overset{-}{Pb}\,\overset{-}{O}_2\right] = \text{konst.}\,\frac{\left[\overset{++}{Pb}\right]}{\left[\overset{+}{H}\right]^4}.$$

Um den Wert von $\left[\overset{-}{Pb}\overset{-}{O}_2\right]$ gross zu machen, müssen wir auch in diesem Fall den Säuretiter klein wählen, d. h. eine neutrale Lösung von Magnesiumsulfat oder Aluminiumsulfat anwenden. Der Einfluss des Säuretiters ist hier bedeutend grösser als bei der Abscheidung von Bleischwamm, da die Konzentration der Superoxydionen umgekehrt proportional der vierten Potenz der $\overset{+}{H}$-Ionen ansteigt.

Selbstverständlich hat die Anwendung neutraler Lösungen zur Formation von Faure-Platten nur dann Zweck, wenn man die während der Formation sich bildende freie Säure dauernd neutralisiert, was am einfachsten durch aufgeschwemmtes Magnesium bezw. Aluminiumhydroxyd zu erreichen ist.

Von grösserer Bedeutung als die rationelle Stromausnützung sind für die Praxis die Struktur und sonstigen Eigenschaften des gebildeten Bleischwammes, doch können hierüber zur Zeit nur mühsame Versuche Aufschuss geben, da es an theoretischen Gesichtspunkten noch vollständig mangelt.

b) Planté-Formation. Wir wenden uns jetzt den Vorgängen zu, welche an den Elektroden während der Formierung nach Planté stattfinden. Diese Formierungsart besteht bekanntlich darin, dass die Oberfläche blanker Bleiplatten durch die Elektrolyse in verdünnter Schwefelsäure einerseits in Superoxyd und andererseits in schwammförmiges Blei verwandelt wird. Planté selbst hat folgende Vorschrift für sein Formierungsverfahren gegeben: „Man lässt am ersten Tage sechs- bis achtmal den Strom von zwei Bunsen in abwechselndem Sinne durch die Spirale gehen, zugleich lasse man die Zeitdauer der Ladung wachsen von einer Viertelstunde bis zu einer Stunde. Nach jeder einzelnen Ladung entlade man das Element. Zum Schlusse lasse man das Element, jedoch in einem bestimmten Sinne geladen, stehen bis zum nächsten Tage. An diesem fahre man fort mit der Operation, dabei stets die Dauer der Ladung und die Dauer des Stehenlassens vergrössernd." Ist das Element durch eine solche fortgesetzte Behandlung bis zum Maximum der Leistungsfähigkeit gekommen, so soll dasselbe nun nicht mehr in verschiedenen Richtungen von dem ladenden Strome durchlaufen werden, sondern es ist stets in einer Richtung zu laden resp. zu entladen. Dann gelten folgende Vorschriften. „Es zeigt sich bei der Ladung zunächst keine Gasentwicklung; tritt diese ein, so ist das ein Zeichen, dass die Ladung beendet ist."

Die Notwendigkeit des häufigen Wechsels in der Stromrichtung ist ohne weiteres verständlich, da das Blei nur dann angegriffen und aufgelockert werden kann, wenn es als Anode der Stromwirkung ausgesetzt wird; es muss daher die Stromrichtung, falls beide Elektroden zu formieren sind, ab und zu gewechselt werden. Auf den ersten Blick unverständlich erscheint dagegen die Vorschrift über das Stehenlassen der Zelle im geladenen Zustand.

Diese räthselhafte Wirkung der Ruhe ist jedoch durch die Untersuchungen von Gladstone und Tribe aufgeklärt worden, durch welche erwiesen wurde, dass während der Ruhe der Zelle das Superoxyd, namentlich wenn es nur eine dünne Schicht bildet, auf die Bleiunterlage einwirkt, indem es mit dieser kleine, kurz geschlossene Lokalelemente bildet, wodurch sowohl Bleikern wie Superoxyd in Sulfat übergehen (Gleichung 1). Ein auf die Ruhe folgender Ladestrom findet daher eine grössere Sulfatmenge vor und kann daher mehr Superoxyd bilden, als bei der vorhergehenden Ladung möglich war. Ähnlich günstig wirkt die Entladung auf den Angriff des Stromes ein, indem hierdurch der Bleikern von dem schützenden Superoxydüberzuge befreit und der Stromwirkung frische Bleiflächen dargeboten werden. Offenbar ist es nur deshalb nicht möglich eine Bleiplatte durch eine einmalige Elektrolyse hinreichend aufzuschliessen, weil das Blei sich sogleich mit einem schützenden Überzuge von metallisch leitendem Superoxyd bedeckt, wodurch der weitere Angriff des Stromes gehemmt wird.

Der einzige Weg, die Formation mit einem geringeren Aufwand von elektrischer Energie und Zeit auszuführen, besteht mithin darin, nach Mitteln zu suchen, welche die Abscheidung der Superoxydionen verhindern. Dieses Ziel kann auf zweierlei Weise erreicht werden; entweder legt man an die Zelle eine so geringe Spannung, welche nicht ausreicht aus dem Elektrolyten die Superoxydionen zu fällen, oder man fügt zu der Säure Elektrolyte (Salze oder Säuren) hinzu, deren Anion leichter (bei einer geringeren Spannung) sich abscheiden lässt als das Superoxydion.

Der erste Weg ist leicht zu verwirklichen, indem man bei der Formation darauf achtet, dass die Spannung den Wert von 2 Volt (d. h. den Wert der elektromotorischen Kraft des Accumulators bei der betreffenden Säuredichte) nicht übersteigt.[1] Am einfachsten und sichersten erfüllt man diese Bedingung, wenn man die zu formierende Bleiplatte mit einer geladenen positiven Accumulatorelektrode kurz geschlossen in verdünnte Schwefelsäure einhängt.

Die bei der Umwandlung des Superoxydes in Sulfat an der Accumulatorelektrode frei werdende Energie reicht bei den stets vorhandenen Spannungsverlusten gerade nicht mehr aus, an der Bleiplatte aus Sulfat Superoxyd zurückzubilden, das Blei wird daher nur in Sulfat verwandelt, welches letztere, da es kein metallischer Leiter ist, keinen Schutz für den Bleikern zu bilden vermag; die Formierung erfolgt jedoch bei dieser Anordnung mit der höchsten zulässigen Spannung und Stromstärke.

Sorgt man durch Erwärmung des Elektrolyten auf 40 bis 60° C. dafür, dass die Säure möglichst schnell durch die Sulfatschicht nachdiffundieren kann, so gelingt es, eine der durch die Zelle gegangenen Strommenge entsprechende Sulfatschicht zu bilden, welche sich durch einmalige Ladung mit erhöhter Spannung in Superoxyd oder Bleischwamm verwandeln lässt.

Die Formierung erfolgt in diesem Fall, wie ich mich durch Versuche überzeugt habe, genau dem Faraday'schen Gesetz entsprechend und ist daher ausserordentlich rationell; ausserdem hat sie gegenüber den unten zu besprechenden Methoden den Vorteil, dass die Platten durch keinerlei schädliche Stoffe verunreinigt werden. Man kann auf diese Weise Bleiblech von 0,3 mm Stärke in 36 Stunden vollkommen durchformieren.

Der zweite Weg, eine beschleunigte Formation zu erzielen, beruht, wie erwähnt, darauf, dass man der Säure Anionen zufügt, welche bei einer geringeren Spannung abgeschieden werden als das Superoxydion und daher die Fällung des letzteren verhindern.

Auf diesem allgemeinen Prinzip beruhen sämtliche bekannten Methoden der beschleunigten Planté-Formation, welche durch Zusätze zur Formiersäure wirken. Derartige Anionen liefern natürlich alle Stoffe,

1) D. R. P. Nr. 9166 von Ch. Pollak, Frankfurt.

welche Bleisuperoxyd zu reduzieren vermögen, wie Essigsäure und Acetate, Weinsäure und Tartrate, Oxalsäure, Schwefligsäure und deren Salze u. dgl.

Leicht abscheidbare Anionen liefern z. B. alle Chloride, Nitrate, Chlorate, Perchlorate bezw. deren Säuren.

Alle diese Stoffe, deren Zahl sich natürlich noch erheblich vermehren lässt, bewirken, dass die Abscheidung von Superoxyd verhindert und nur Bleisulfat gebildet wird, welches, wie erwähnt, den Fortschritt der Formation nicht zu hemmen vermag.

In der That lässt sich auch durch die genannten Stoffe, mit mehr oder minder gutem Erfolg, eine erhebliche Beschleunigung der Formation erzielen. Leider kranken diese Verfahren an dem Übelstand, dass die letzten Spuren des Formiersalzes nur sehr schwierig aus den fertigen Platten zu entfernen sind und geringe Mengen zurückbleibenden Salzes die Lebensdauer der Platten ganz erheblich herabdrücken.

Am unschädlichsten oder vielleicht ganz ohne nachteilige Folgen scheint die Anwendung von Überchlorsäure [1] und von Schwefligersäure zu sein.

---

## XV.

## Messungsmethoden. [2]

Die beste Prüfung theoretischer Schlussfolgerungen besteht in deren zahlenmässigem Vergleich mit exakten Messungen. Es ist daher auch bei den vorstehenden Untersuchungen besonderer Wert auf die Bestätigung durch Messungsresultate gelegt und sind dieselben ausführlich angegeben worden. Um den theoretischen Zusammenhang nicht zu stören, ist jedoch bisher von einer Behandlung der Messungsmethoden selbst Abstand genommen; bei der Wichtigkeit, welche dieselben für wissenschaftliche Untersuchungen an Accumulatoren besitzen, sollen dieselben jedoch nachträglich im Zusammenhang erörtert werden.

Zur eingehenden Prüfung eines Sammlers sind Bestimmungen der elektromotorischen Kraft und Klemmenspannung, der Kapazität und des Nutzeffektes, sowie Messungen des inneren Widerstandes vorzunehmen und zwar sowohl an dem ganzen Sammler, als auch an den einzelnen Elektroden desselben und unter den verschiedensten Bedingungen der Strombeanspruchung, Temperatur, Konzentration des Elektrolyten u. dgl.

a) Messung von elektromotorischer Kraft und Klemmenspannung. Die Messung der elektromotorischen Kraft und Klemmen-

---

[1] D. R. P. Nr. 90446 von L. Lucas in Hagen.

[2] Betreffs der Einzelheiten der Ausführungen elektrischer Messungen verweise ich auf das klassische Werk: Leitfaden der praktischen Physik von F. Kohlrausch.

spannung eines Sammlers geschieht am einfachsten durch Anlegung eines Präzisionsvoltmeters, wie solche von der Weston Compagnie, Siemens & Halske (Berlin), Hartmann und Braun (Frankfurt a. M.), Kaiser und Schmidt (Berlin) in vorzüglicher Ausführung hergestellt werden. Da der Accumulator sich bei Entnahme stärkerer Ströme polarisiert und auch der Spannungsverlust durch den inneren Widerstand merkliche Beträge annehmen kann, so sind zu genaueren Messungen nur Instrumente mit grossem Widerstand (über 100 Ohm) zu gebrauchen.

Die Genauigkeit der Messung mittels solcher Präzisionsvoltmesser übertrifft jedoch selten einige Tausendstel Volt.

Eine etwas grössere Genauigkeit (bis auf 1 Tausendstel Volt) erreicht man mit dem Siemens'schen Torsionsgalvanometer, welches jedoch weniger handlich ist und durch äussere magnetische Störungen beeinflusst wird. Handelt es sich um noch grössere Genauigkeit, oder hat man eine sehr kleine Zelle mit grossem inneren Widerstand zu untersuchen, so ist die Messung nur mittels eines geaichten Spiegelgalvanometers oder nach einem Kompensationsverfahren ausführbar. Es eignet sich hierzu jedes gute Spiegelgalvanometer, diejenigen mit fester Spule und beweglichem Magnet besitzen den Vorteil exakterer Ausschläge, diejenigen mit festem Magnet und beweglicher Spule (Galvanometer nach Deprez-d'Arsonval) den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen äussere magnetische Störungen.

An das Galvanometer wird ein Kommutator und ein Vorschaltwiderstand aus Konstantandraht gelegt, welch letzterer so zu bemessen ist, dass 2 Volt einen kommutierten Ausschlag von ca. 250 mm am Fernrohr ergeben. Bei den gebräuchlichen Formen des Spiegelgalvanometers ist dann ein Vorschaltwiderstand von $10^4$ bis $10^5$ Ohm erforderlich. Zur Ausführung der Messung vergleicht man den Ausschlag, welchen die zu bestimmende elektromotorische Kraft hervorruft mit demjenigen der bekannten Kraft eines Normalelementes (Clark- oder Weston-Element). Bezeichnen wir die elektromotorische Kraft des Normalelementes mit $E_n$, diejenige des zu messenden Elementes mit $E_x$, die Galvanometerausschläge mit $\alpha_n$ bezw. $\alpha_x$, so ist bekanntlich:

$$E_x = E_n \frac{\alpha_x}{\alpha_n}.$$

Dieser Gleichung liegt die Voraussetzung zu Grunde, dass die inneren Widerstände der Elemente verschwindend klein gegen den Widerstand des äusseren Kreises sind; eine Bedingung, die bei Accumulatoren stets, bei Normalelementen jedoch sehr häufig nicht erfüllt ist, da in denselben durch Entstehung dichter Krystallkrusten leicht Widerstände von einigen Tausend Ohm und mehr auftreten können. In diesem Fall eliminiert man den Einfluss des inneren Widerstandes dadurch, dass man nicht die Ausschläge der einzelnen Elemente bestimmt

sondern beide Elemente gleichzeitig einschaltet und zwar einmal hintereinander und einmal gegeneinander. Ist der Ausschlag bei hintereinander geschalteten Elementen $\alpha_2$, bei Gegenschaltung $\alpha_1$, so ist:

$$E_x = E_n \frac{\alpha_2 + \alpha_1}{\alpha_2 - \alpha_1}.$$

Die genaueste und einwandfreieste Messung elektromotorischer Kräfte ist diejenige mittels der Poggendorff'schen Kompensationsmethode. Zwei kleine Accumulatoren A von einigen Amp.-Std. Kapazität werden in einem gewöhnlichen Widerstandskasten von 11000 Ohm geschlossen. Hinter dem Widerstand 4000 Ohm und am entgegengesetzten Ende des Kastens wird die Kompensationsleitung, wie aus Fig. 22 ersichtlich, angeschaltet, welche das zu messende Element und ein Spiegelgalvanometer oder Kapillarelektrometer als Nullinstrument enthält. Die Messung erfolgt dadurch, dass in dem Widerstandsatz solange Widerstände gezogen werden, bis der Ausschlag am Galvanometer verschwindet. War zur Erfüllung der Nullbedingung bei Einschaltung eines Normalelementes ein Widerstand von $W_n$ Ohm, bei Einschaltung des zu messenden Elementes dagegen ein solcher von $W_x$ Ohm erforderlich, so ist:

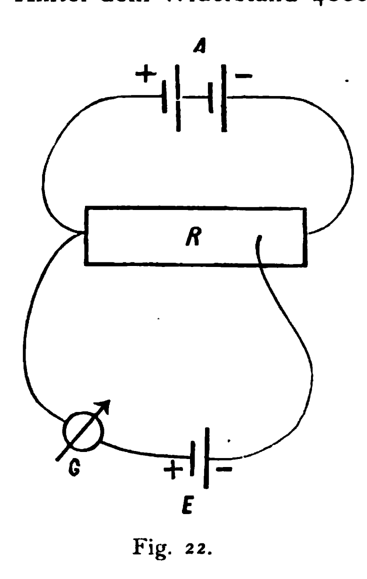


Fig. 22.

$$E_x = E_n \frac{W_x \cdot (4000 + W_n)}{W_n \cdot (4000 + W_x)}.$$

Das Kompensationsverfahren besitzt gegenüber den obigen Messungsmethoden den Vorzug, dass man das Element in fast stromlosem Zustand untersuchen kann und der innere Widerstand ohne Einfluss auf die Messung ist; diese Methode ist als die vollkommenste der erwähnten zu betrachten und sie wird daher bei Präzisionsmessungen gegenwärtig fast ausschliesslich angewandt, die meisten der in den vorstehenden Kapiteln enthaltenen Messungen sind mittels derselben ausgeführt worden.

Eine einwandfreie Methode zur Messung der elektromotorischen Kraft der Zelle bei gleichzeitigem Stromdurchgang ist noch nicht gefunden worden; man hat zwar versucht, die Messung in der Weise auszuführen, dass mittels eines Tasters, einer schwingenden Stimmgabel u. dgl. der Accumulatorstrom unterbrochen und die Zelle sogleich an die Klemmen eines empfindlichen Messinstrumentes angelegt wurde. Die erhaltenen Resultate sind jedoch abhängig von der Zeit, welche zwischen Öffnung des Stromes und Einstellung des Instrumentes verstreicht und

besitzen daher keine Bedeutung. Die einzige Möglichkeit, die elektromotorische Kraft bei Stromdurchgang zu ermitteln, besteht darin, mit Hilfe einer der nachstehend beschriebenen Methoden den inneren Widerstand der Zelle bei geschlossenem Stromkreis zu messen, hieraus den Spannungsverlust ($J \cdot W$) in der Zelle zu berechnen und so mittels der Gleichungen 48 und 49 (S. 58) den Wert der elektromotorischen Kraft zu erschliessen.

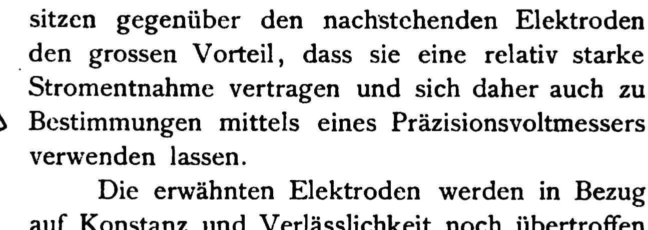
Die angegebenen Verfahren erlauben ohne weiteres mit jeder beliebigen Genauigkeit die elektromotorische Kraft oder Klemmenspannung des ganzen Accumulators zu bestimmen; bei der gründlichen Untersuchung eines Sammlers ist es jedoch noch erforderlich, auch die Spannung bezw. Spannungsänderungen der einzelnen Elektroden getrennt zu messen. Um diese Messung ausführen zu können, hat man in den Accumulator noch eine dritte „Hilfselektrode" (Messelektrode) zu bringen und die Spannung der einzelnen Elektroden gegen diese zu ermitteln.

b) Messelektroden. Bei weniger genauen Messungen, wie z. B. bei der Bestimmung der Kapazität der einzelnen Elektroden eines Sammlers, eignet sich als Hilfselektrode ein amalgamierter Zinkstab von etwa 10 cm Länge und 1 cm Durchmesser. Der Zinkstab wird mit der einen Klemme des Voltmessers verbunden und in die Säure eingetaucht; die andere Klemme des Instrumentes wird an die zu messende Elektrode angeschlossen. An Stelle von Zink kann man zweckmässig auch amalgamiertes Cadmium anwenden, welches von der Säure langsamer angegriffen wird und daher etwas konstantere Potentiale liefert. Es beträgt die Spannung Zink-Bleisuperoxyd bei den gebräuchlichen Säuredichten ca. 2,41 Volt, Zink-Bleischwamm ca. 0,40 Volt, Cadmium-Bleisuperoxyd ca. 2,17 Volt und Cadmium-Bleischwamm ca. 0,16 Volt.

Das Potential der Zink- und Cadmiumelektrode in verdünnter Säure ist infolge der zufälligen und wechselnden Konzentration an Zink- bezw. Cadmiumsulfat in unmittelbarer Nähe der Elektrode nur bis auf einige Hundertstel Volt zuverlässig; für die meisten technischen Messungen genügt diese Genauigkeit vollkommen. Der Hauptvorzug dieser Hilfselektroden besteht in der grossen Einfachheit der Herstellung und Bequemlichkeit der Handhabung, sowie in dem Umstand, dass man sich durch den Augenschein jeder Zeit von dem guten Zustand derselben überzeugen kann. Für Präzisionsmessungen sind diese Elektroden wegen ihrer Inkonstanz unbrauchbar, hierfür muss man konstante Elektroden anwenden, d. h. Elektroden, welche bezüglich eines in der Schwefelsäure enthaltenen Ions ($\overset{+}{H}$ oder $\overline{\overline{SO_4}}$) reversibel sind.

Bezüglich des $\overline{\overline{SO_4}}$-Ions reversibele Elektroden liefern alle Metalle, welche sehr schwer lösliche Sulfate bilden, wie Blei und Quecksilber,

umkehrbar in Bezug auf das zweite Ion der Schwefelsäure, das $\overset{+}{H}$-Ion, ist nur die Wasserstoffelektrode. Am einfachsten verwendet man daher bei genauen Untersuchungen eine kleine, gut geladene, positive oder negative Accumulatorelektrode, welche man so in die Zelle einhängt, dass sie von den Stromlinien möglichst wenig getroffen wird. Stromlose Accumulatorelektroden eignen sich vorzüglich zu Potentialmessungen in Schwefelsäurelösungen, sie sind ausserordentlich konstant und besitzen gegenüber den nachstehenden Elektroden den grossen Vorteil, dass sie eine relativ starke Stromentnahme vertragen und sich daher auch zu Bestimmungen mittels eines Präzisionsvoltmessers verwenden lassen.



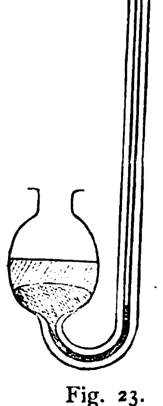


Fig. 23.

Die erwähnten Elektroden werden in Bezug auf Konstanz und Verlässlichkeit noch übertroffen von der Kombination Quecksilber-Mercurosulfat, dieselbe ist jedoch erheblich leichter polarisierbar und kann daher nur bei den galvanometrischen Messungsmethoden Anwendung finden.

Am zweckmässigsten ist es für Accumulatorenmessungen, dieselbe in Form einer Tauchelektrode anzuwenden.

Ein Glasgefäss von der in Fig. 23 ($^1/_3$ nat. Gr.) wiedergegebenen Gestalt, welche einer Tabakspfeife ähnelt, wird in dem erweiterten Teile zu $^1/_3$ der Höhe mit reinstem Quecksilber gefüllt; auf das Quecksilber wird hierauf in ca. 1 cm dicker Schicht reinstes Mercurosulfat (Quecksilberoxydulsulfat) aufgefüllt, welches mit Accumulatorsäure zu einem dünnen Brei angerührt wurde. Der übrige Raum wird schliesslich ganz mit Säure angefüllt. Die Zuleitung zum Quecksilber geschieht durch einen durch das Kapillarrohr (1 mm weit) geführten Platindraht. Die Elektrode kann ohne weiteres in jeden Accumulator eingehängt werden.

Eine schädliche Verunreinigung der Accumulatorsäure durch Quecksilbersalz ist bei der geringen Löslichkeit des Mercurosulfates nicht zu befürchten; auch würden geringe Mengen Quecksilbersalz ohne Nachteil für den Accumulator sein (vergl. S. 75).

Die Potentialdifferenz dieser Elektrode beträgt bei der gebräuchlichen Säuredichte gegen Bleisuperoxyd ca. 1,05 Volt und gegen Bleischwamm ca. 0,96 Volt.

Schliesslich sei noch eine fünfte Art von Messelektroden erwähnt, welche bei wissenschaftlichen Untersuchungen wegen ihrer einfachen theoretischen Behandlung häufig mit Vorteil angewandt wird. Es ist dies die von

Grove aufgefundene Wasserstoffelektrode. Dieselbe besteht im wesentlichen aus einem gut platinierten (mit Platinschwarz überzogenen) Platinblech, welches sich in verdünnter Schwefelsäure befindet und von Wasserstoffgas bespült wird.

Die Elektrode verhält sich so, als wenn sie aus einer metallisch leitenden Modifikation von Wasserstoff angefertigt wäre, d. h. dieselbe ist bezüglich der Wasserstoffionen reversibel. Eine für Accumulatorenmessungen zweckmässige Form derselben zeigt Fig. 24 in ca. $^1/_2$ natürlicher Grösse. Durch Rohr $r_1$ wird aus reinem Zink und Schwefelsäure hergestellter Wasserstoff eingeleitet, welcher in Blasen an dem cylindrisch gebogenen und mit Platinschwarz überzogenen Platinblech $p$ vorbeistreicht und dann durch das eng ausgezogene Rohr $r_2$ entweicht. Das cylindrische, hohle Glasgefäss $v$ hat den Zweck, das Säurequantum behufs schnellerer Sättigung mit Gas möglichst zu vermindern und die Gasblasen in innigen Kontakt mit dem Blech zu bringen. Zweckmässig ist es auch, das Platinblech etwas in den Gasraum hineinragen zu lassen. Die Verbindung mit dem Accumulator geschieht durch den Heber $r_3$. Nach etwa dreistündigem langsamen Durchleiten von Wasserstoff hat die Elektrode das richtige Potential angenommen, was an der Konstanz des letzteren zu erkennen ist. Während dieser Zeit bleibt der im Heber befindliche Glashahn geschlossen, um eine Diffusion von Wasserstoff in den Accumulator zu vermeiden. Er wird nur für die kurze Zeit der Messung geöffnet. Zur Messung selbst ist bei dieser Elektrode nur die Kompensationsmethode zu gebrauchen.

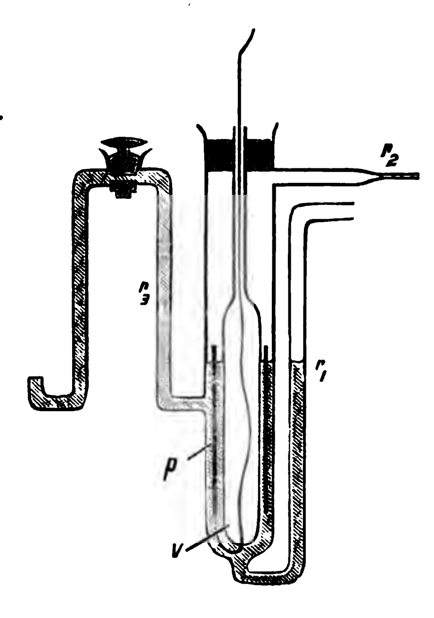


Fig. 24.

b) Messung von Kapazität und Nutzeffekt. Die Bestimmung von Kapazität und Nutzeffekt führt man am einfachsten gleichzeitig aus. Zu diesem Zweck wird die bis zur normalen Grenze, d. h. bis zu 10 Proz. Spannungsabfall, entladene Zelle mittels einer konstanten Stromquelle (am besten grösseren Batterie) unter Einschaltung eines Regulierwiderstandes und eines Ampèremessers mit konstanter Stromstärke geladen und in kurzen Zeitintervallen ihre Klemmenspannung gemessen. Als Messinstrument eignet sich jedes gute Präzisionsvoltmeter oder Torsionsgalvano-

meter, dasselbe muss jedoch, um Fehler durch Übergangswiderstände zu vermeiden, mittels besonderer Klemmen direkt an die Pole der Zelle angelegt werden. Die Verwendung der oben erwähnten empfindlicheren galvanometrischen Methoden zur Spannungsmessung hat nur Zweck bei sehr kleinen Zellen, von einigen Amp.-Minuten Kapazität, da zwei, an derselben Zelle und unter scheinbar den gleichen Bedingungen ausgeführte Kapazitätsmessungen doch niemals genauer als bis auf 1 bis 2 Proz. übereinstimmende Werte liefern. Die Messungsresultate werden, wie Fig. 7 (Seite 59) zeigt, auf Millimeterpapier aufgetragen. Hat die Spannung den höchsten Wert (*D* in Fig. 7) erreicht, so wird die Ladung abgebrochen und die Zelle durch den Regulierwiderstand in gleicher Weise entladen, und zwar so lange, bis die Klemmenspannung um 10 Proz. ihres Anfangswertes abgefallen ist (*F* in Fig. 7).

Die Spannungsablesungen müssen bei Beginn und am Schluss der Ladung und Entladung, wo die Klemmenspannung sich schnell ändert, in Zeitintervallen von einigen Minuten erfolgen; während des linearen Verlaufes der Spannung genügen jedoch wenige Ablesungen.

War die Zelle vorher stark entladen worden oder hat sie längere Zeit unbenutzt gestanden, so erhält man erst nach mehreren Ladungen und Entladungen konstante Kapazitätswerte.

Man geht daher am sichersten, wenn man vor jeder Kapazitätsprobe die Zelle mehrmals mit der betreffenden Stromstärke lädt und entlädt.

Das Produkt der in Stunden gemessenen Entladedauer mit der Entladungsintensität ergiebt die Kapazität der Zelle, das Verhältnis der Flächen zwischen Entladekurve und Koordinatenachsen einerseits und Ladekurve und Achsen andererseits den Nutzeffekt. (Vergl. S. 85 u. 97.)

Die Grösse der Flächen kann mittels eines Planimeters, durch Auswägen oder durch Abzählen der Quadratmillimeter bestimmt werden. Um zu entscheiden, welche von beiden Elektroden die Schuld an einer zu geringen Kapazität oder eines zu geringen Nutzeffektes trägt, ist es erforderlich, die Spannungsänderungen der einzelnen Elektroden während der Entladung gegen eine Hülfselektrode getrennt zu messen.

Als Hülfselektrode eignet sich bei diesen Messungen am besten eine kleine stromlose Superoxyd- oder Bleischwammelektrode. Die fehlerhafte Elektrode giebt sich durch ein vorzeitiges Abfallen der Spannung zu erkennen. Derartige Einzelbestimmungen der Kapazität der positiven und negativen Platten sollten bei jeder Accumulatorenprüfung ausgeführt werden. Kapazitäts- und Nutzeffektsbestimmungen sind stets Angaben über Temperatur, Säuredichte und Säurevolumen beizufügen, da die erhaltenen Resultate von diesen Grössen ausserordentlich stark beinflusst werden.

c) Messung des inneren Widerstandes. Der innere Widerstand eines Accumulators im offenen Zustand kann natürlich prinzipiell nach den gleichen Methoden gemessen werden, wie derjenige eines jeden galvanischen Elementes; da jedoch der Widerstand selbst der kleinsten gebräuchlichen Zellen nur nach hundertstel oder tausendstel Ohm zählt, so machen sich die Übergangswiderstände an den Klemmen bereits sehr fühlbar und bewirken, dass die meisten Methoden nur sehr ungenaue Resultate liefern.

Das einzige zuverlässige Verfahren ist das von F. Kohlrausch angegebene mit Wechselströmen und Telephon, jedoch unter Anwendung der Brückenschaltung von Matthiesen und Hockin, welche die Übergangswiderstände an den Klemmen zu eliminieren gestattet. Bringt man an der Methode von Kohlrausch noch die weitere Abänderung an, dass man in den Brückenzweig vor das Telephon einen Kondensator einschaltet, so erzielt man noch den Vorteil, dass man zur Messung nicht drei, sondern nur zwei Zellen bedarf und die Widerstände der einzelnen Zellen direkt bestimmt werden können. Fig. 25 zeigt das Schaltungsschema. $AB$ stellt einen auf einer Teilung gespannten Konstantandraht (Messdraht) von ca. 1 m Länge und 1 bis 2 mm Stärke dar, auf welchem ein Schleifkontakt $K$ verschoben werden kann, $J$ ist ein kleines zur Erzeugung der Wechselströme dienendes Induktorium,[1]) $W_0$ ein Vergleichswiderstand von 0,01 bis 0,1 Ohm und $C$ ein Kondensator von ca. 0,1 Mikrofarad Kapazität. Die zu messenden Zellen sind mit $W_1$ und $W_2$ bezeichnet. Um zu verhindern, dass sich die letzteren durch die Brücke entladen, muss man stets zwei gegeneinander geschaltete Zellen von gleicher elektromotorischer Kraft (also mit gleich starken Säuren) verwenden.

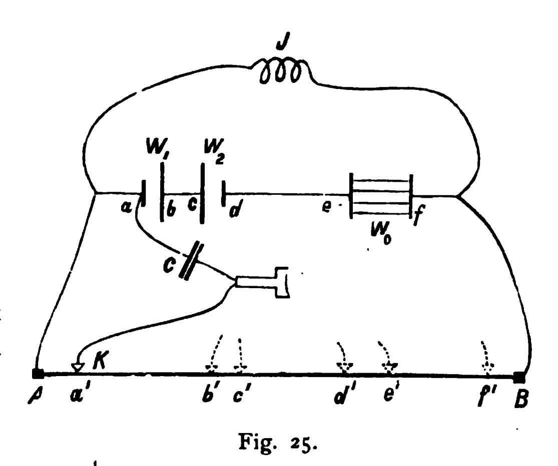


Fig. 25.

Die Messung geschieht in der Weise, dass man zunächst die Brücke bei $a$ an die Zelle anlegt und zwar mittels einer besonderen, direkt an die Elektrode angesetzten Klemme, und hierauf den Schleifkontakt auf das Tonminimum im Telephon einstellt, dasselbe liege bei $a'$. Darauf legt man die Brücke in gleicher Weise an die Punkte $b$, $c$, $d$, $e$, $f$ an und erhält die Kontaktstellungen $b'$, $c'$, $d'$, $e'$, $f'$. Der Kondensator

1) Die sekundäre Spule muss ebenso wie das Telephon mit 0,5 bis 1 mm starkem Kupferdraht bewickelt sein, da die Brücke geringen Widerstand besitzt.

verhindert, dass die Zellen sich durch die Brücke entladen können. Die Punkte *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *f* haben beziehlich gleiches Potential wie die Punkte *a'*, *b'*, *c'*, *d'* und *f'*. Folglich ist der Potentialabfall zwischen diesen Punkten gleich gross und es verhalten sich die Widerstände $W_1 : W_0 = a' b' : e' f'$ und $W_2 : W_0 = c' d' : e' f'$ und damit auch wie die zugehörigen Längen des Messdrahtes. Man erhält also die Widerstände der einzelnen Zellen direkt in Einheiten des Vergleichwiderstandes $W_0$ ausgedrückt.

Die angegebene Methode erlaubt mit einer Genauigkeit von einigen Prozenten Widerstände stromloser Zellen bis zu etwa 0,001 Ohm herab zu messen, sie gestattet jedoch nicht, die Messung bei gleichzeitigem Stromdurchgang auszuführen, welche gerade zur Bestimmung der Veränderungen des Widerstandes infolge der chemischen Umsetzungen in der Zelle grosses praktisches und theoretisches Interesse darbietet. Geeignete Methoden zur Ausführung derartiger Untersuchungen sind von Boccali[1]), Uppenborn[2]), Fröhlich[3]), Nernst und Haagn[4]) erdacht.

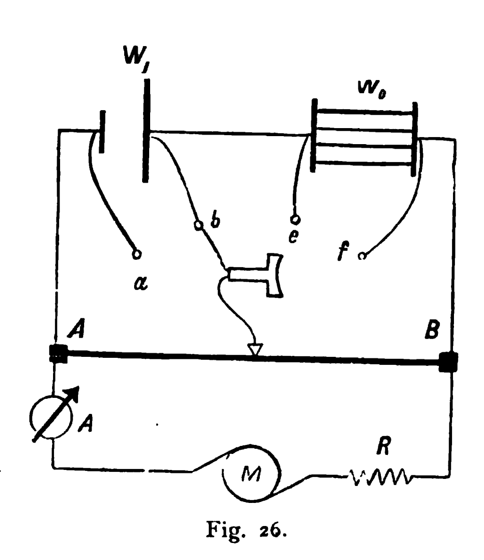


Fig. 26.

Boccali benutzt zur Messung des Widerstandes während der Ladung, wie Fig. 26 zeigt, die Brückenschaltung von Matthiesen und Hockin und zwar bedeutet $W_1$ den Accumulator, $W_0$ einen Vergleichswiderstand von einigen tausendstel Ohm, *A B* einen Messdraht aus Konstantan von 1 m Länge und 0,5 mm Durchmesser. *M* ist die den Ladestrom erzeugende Dynamomaschine und *R* ein Regulierwiderstand. Der Ladestrom kann durch den Strommesser *A* gemessen werden. An Stelle eines Wechselstromes dienen zur Messung die regelmässigen Schwankungen des Maschinenstromes, welche durch das Eintreten der Ankerspulen in das Magnetfeld von selbst erzeugt werden.

Das Telephon wird nacheinander an die Punkte *a*, *b*, *e* und *f* angelegt und aus den Einstellungen des Schleifkontaktes der Widerstand wie

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 51.
2) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 157.
3) Elektrotechn. Zeitschr. 1891, p. 370.
4) Zeitschr. f. Elektrochem. III, p. 421, 1897 und Zeitschr. f. physikalische Chem. XXIII. Bd., 1. Heft, 1897.

in Fig. 26 angegeben berechnet. Soll die Untersuchung der Zelle bei Entladung ausgeführt werden, so wird der Messdraht so stark gewählt, dass er den ganzen Accumulatorstrom auszuhalten vermag. An Stelle der Dynamomaschine *D* tritt ein automatischer Stromunterbrecher mit Vorschaltwiderstand. Die durch die Unterbrechungen in der Nebenleitung entstehenden Schwankungen des Hauptstromes genügen vollkommen zur Einstellung des Telephonminimums. Der Widerstand des Nebenkreises ist natürlich erheblich grösser als derjenige des Messdrahtes zu wählen. Nach den Angaben und Messungen Boccalis zu schliessen, scheint die Methode selbst bei Widerständen von 0,001 Ohm noch gute Resultate zu liefern.

Gleichfalls eine Abänderung der Kohlrausch'schen Brückenmethode stellt das Verfahren von Uppenborn (l. c.) zur Bestimmung des inneren Widerstandes galvanischer Elemente und Accumulatoren bei gleichzeitigem Stromdurchgang dar. Zur Messung werden (Fig. 27) vier möglichst gleiche Zellen ($W_1$, $W_2$, $W_3$, $W_4$) benötigt, welche zu je zweien hintereinander und die Gruppen dann gegeneinander geschaltet sind. Auf diese Weise ist erreicht, dass zwischen den Punkten *c* und *d* keine Potentialdifferenz vorhanden ist und die Zellen sich nicht in die Brücke entladen können.

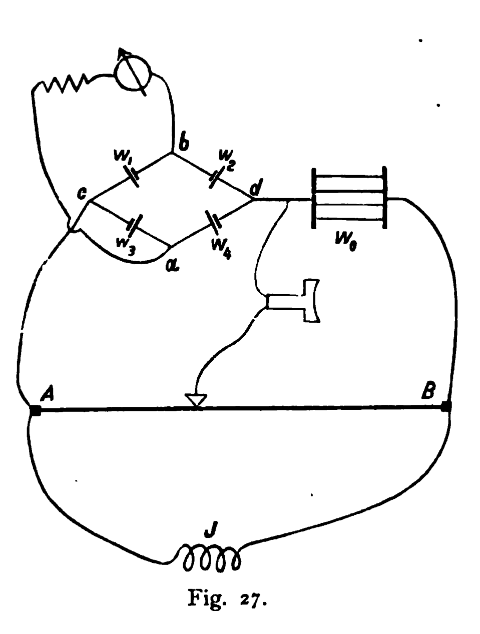


Fig. 27.

Durch die Punkte *a b* kann den Zellen ohne die geringste Störung der Widerstandsmessung Strom von aussen zugeführt bezw. entzogen werden. Der übrige Teil der Schaltung weicht in nichts von der gewöhnlichen Telephonbrücke ab und ist wohl ohne weiteres aus der Figur verständlich. Die Methode giebt zweifellos bei kleinen Zellen, bei denen die Übergangswiderstände an den Klemmen keine Rolle spielen, gute Resultate.

Man erhält jedoch nur den mittleren Widerstandswert der vier Elemente; auch ist zu beachten, dass bei Benutzung stärkerer Ströme die einzelnen Zellen sich leicht verschieden stark polarisieren, so dass zwischen *c* und *d* Spannungsdifferenzen auftreten und dann die Zellen sich teilweise in die Brücke entladen können.

Von diesen Übelständen frei ist die von Nernst angegebene und von Haagn ausgearbeitete Methode der Messung des Widerstandes gal-

vanischer Elemente in der Brückenschaltung durch Vergleich mit Kondensatoren;[1]) dieselbe ist daher als die vollkommenste Methode zu bezeichnen. Bekanntlich kann man aus dem Verhältnis der Widerstände zweier Brückenzweige das Verhältnis der Kapazitäten von in den anderen beiden Zweigen eingeschalteten Kondensatoren bestimmen; umgekehrt lassen sich natürlich, wenn das Verhältnis der Kapazitäten bekannt ist, die Widerstände berechnen. Die Ersetzung der Widerstände zweier Brückenzweige (vergl. Fig. 28) durch Kondensatoren ($C_1$ und $C_2$) hat den Vorteil, dass man in die Brücke ohne weiteres eine einzelne Zelle ($W_1$) einschalten kann, da die Kondensatoren sich dem Gleichstrom derselben gegenüber wie Isolatoren verhalten und daher eine Entladung der Zelle durch die Brücke ausgeschlossen ist. Um auch einen Stromdurchgang durch das Induktorium ($J$) zu vermeiden, wird in die Induktoriumleitung ebenfalls ein Kondensator ($C_3$) eingefügt.

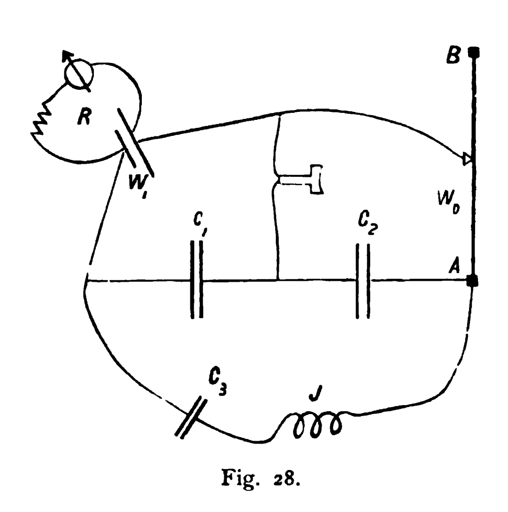


Fig. 28.

Die Einstellung des Telephonminimums erfolgt durch Veränderung des in dem vierten Brückenzweig befindlichen Drahtwiderstandes (Messdraht $AB$). Als letzteren benutzt man zweckmässig einen auf einem Maassstab aufgespannten Konstantandraht von 0,5 bis 2 mm Durchmesser, je nach der Grösse der zu messenden Widerstände; auf demselben gleitet ein mit Quecksilber gefüllter Kupfernapf. Als Stromquelle empfiehlt sich des leisen Ganges halber ein Saiteninduktor, wie er von Nernst[1]) beschrieben wurde, jedoch mit dickdrähtiger sekundärer Wicklung; als Kapazitäten sind Kondensatorensätze von 1 bis 10 Mikrofarad zweckmässig. Die Telephonspulen müssen ebenfalls mit dickem Draht von geringem Widerstand bewickelt sein. Zur Aichung der ganzen Messschaltung ersetzt man die Zelle durch bekannte Drahtwiderstände und bestimmt die zu diesen gehörigen Stellen des variabelen Widerstandes.

Man kann dann bei Messung offener Zellen die Widerstände an $AB$ direkt ablesen; ist jedoch die Zelle durch einen (selbstinduktionsfreien!) Nebenschluss vom Widerstande $R$ geschlossen, so er-

1) Zeitschr. f. physikal. Chem. 14, p. 623. 1894.

giebt sich der Widerstand der Zelle aus dem abgelesenen Widerstand $W_0$ zu:

$$W_1 = \frac{W_0 \cdot R}{R - W_0}.$$

Die Messung wird natürlich um so genauer, je grösser der Widerstand des Nebenschlusses im Vergleich zum inneren Widerstand der Zelle gewählt wird. Die beschriebene Methode giebt für offene, wie geschlossene Zellen bis zu einigen hundertstel Ohm herab gute Resultate. Bei kleineren Widerständen macht der Übergangswiderstand am Schleifkontakt Schwierigkeiten und verwendet man dann nach Gahl[1]) besser die nebenstehend skizzierte Schaltung, bei welcher der Widerstand konstant bleibt und nur die Brücke verschoben wird; die Güte des Schleifkontaktes ist dann ohne Einfluss auf die Messung. Alle Verbindungsstellen werden am besten gut verlötet.

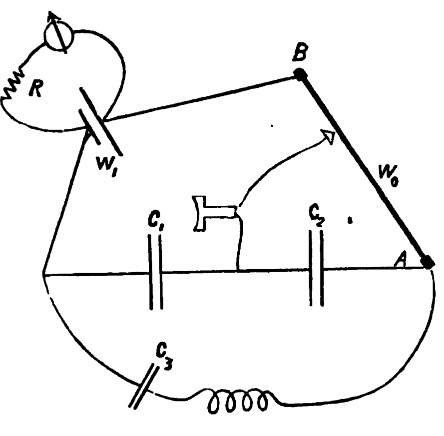



Fig. 29.

Die Messung des inneren Widerstandes des Accumulators ist, wie die obigen Zeilen erweisen, ziemlich diffizil, dieselbe wird daher auch nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen ausgeführt. Für praktische Zwecke genügt es bei der geringen Grösse des Widerstandes vollkommen, denselben der Grössenordnung nach zu kennen. Zu diesem Zweck ist es ausreichend genau den Widerstand der zwischen den Platten befindlichen Säure zu berechnen und als Widerstand der Zelle den zwei- bis dreifachen Wert desselben einzusetzen.

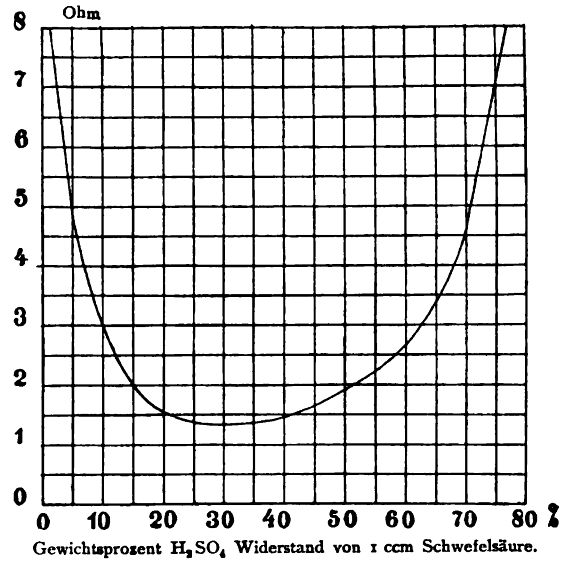



Fig. 30.

1) Elektrotechn. Zeitschr. 1900.

Zur Berechnung des Säurewiderstandes entnimmt man den in Fig. 30 wiedergegebenen Messungen von F. Kohlrausch den Widerstand von 1 ccm der verwandten Säure, multipliziert diesen mit dem in Centimetern gemessenen mittleren Plattenabstand und dividiert ihn durch die in Quadratcentimetern ausgedrückte Oberfläche der positiven Elektrode.

Die Berechnung des inneren Widerstandes des Accumulators aus der in dem letzteren bei Stromdurchgang auftretenden Wärmeentwicklung, wie kürzlich vorgeschlagen wurde, ist natürlich völlig unzulässig, da der grössere Teil der Wärme nicht in Gestalt von Joul'scher Wärme, sondern durch den Ausgleich der an den Elektroden auftretenden Konzentrationsänderungen der Schwefelsäure erzeugt wird; ausserdem ist diese Berechnung auch wegen der merklichen sekundären Wärme des Accumulators (vergl. S. 17 u. 18) unrichtig.

Auch die neuerdings noch immer gebrauchte Methode, den inneren Widerstand aus dem Spannungsunterschied der offenen und geschlossenen Zelle zu erschliessen, ist ebenso fehlerhaft, da die bei Stromschluss auftretende Polarisation den Spannungsverlust durch den inneren Widerstand vielfach übertrifft.

---

# XVI.

## Dichte und Prozentgehalt von Schwefelsäure-Wasser-Gemischen

nach Lunge und Isler.

| Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,000 | 0 | 0,09 | 0,001 | 1,065 | 8,7 | 9,47 | 0,102 |
| 1,005 | 0,7 | 0,83 | 0,008 | 1,070 | 9,4 | 10,19 | 0,109 |
| 1,010 | 1,4 | 1,57 | 0,016 | 1,075 | 10,0 | 10,90 | 0,117 |
| 1,015 | 2,1 | 2,30 | 0,023 | 1,080 | 10,6 | 11,60 | 0,125 |
| 1,020 | 2,7 | 3,03 | 0,031 | 1,085 | 11,2 | 12,30 | 0,133 |
| 1,025 | 3,4 | 3,76 | 0,039 | 1,090 | 11,9 | 12,99 | 0,142 |
| 1,030 | 4,1 | 4,49 | 0,046 | 1,095 | 12,4 | 13,67 | 0,150 |
| 1,035 | 4,7 | 5,23 | 0,054 | 1,100 | 13,0 | 14,35 | 0,158 |
| 1,040 | 5,4 | 5,96 | 0,062 | 1,105 | 13,6 | 15,03 | 0,166 |
| 1,045 | 6,0 | 6,67 | 0,071 | 1,110 | 14,2 | 15,71 | 0,175 |
| 1,050 | 6,7 | 7,37 | 0,077 | 1,115 | 14,9 | 16,36 | 0,183 |
| 1,055 | 7,4 | 8,07 | 0,085 | 1,120 | 15,4 | 17,01 | 0,191 |
| 1,060 | 8,0 | 8,77 | 0,093 | 1,125 | 16,0 | 17,66 | 0,199 |

| Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,130 | 16,5 | 18,31 | 0,207 | 1,355 | 37,8 | 45,35 | 0,614 |
| 1,135 | 17,1 | 18,96 | 0,215 | 1,360 | 38,2 | 45,88 | 0,624 |
| 1,140 | 17,7 | 19,61 | 0,223 | 1,365 | 38,6 | 46,41 | 0,633 |
| 1,145 | 18,3 | 20,26 | 0,231 | 1,370 | 39,0 | 46,94 | 0,643 |
| 1,150 | 18,8 | 20,91 | 0,239 | 1,375 | 39,4 | 47,47 | 0,653 |
| 1,155 | 19,3 | 21,55 | 0,248 | 1,380 | 39,8 | 48,00 | 0,662 |
| 1,160 | 19,8 | 22,19 | 0,257 | 1,385 | 40,1 | 48,53 | 0,672 |
| 1,165 | 20,3 | 22,83 | 0,266 | 1,390 | 40,5 | 49,06 | 0,682 |
| 1,170 | 20,9 | 23,47 | 0,275 | 1,395 | 40,8 | 49,59 | 0,692 |
| 1,175 | 21,4 | 24,12 | 0,283 | 1,400 | 41,2 | 50,11 | 0,702 |
| 1,180 | 22,0 | 24,76 | 0,292 | 1,405 | 41,6 | 50,63 | 0,711 |
| 1,185 | 22,5 | 25,40 | 0,301 | 1,410 | 42,0 | 51,15 | 0,721 |
| 1,190 | 23,0 | 26,04 | 0,310 | 1,415 | 42,3 | 51,66 | 0,730 |
| 1,195 | 23,5 | 26,68 | 0,319 | 1,420 | 42,7 | 52,15 | 0,740 |
| 1,200 | 24,0 | 27,32 | 0,328 | 1,425 | 43,1 | 52,63 | 0,750 |
| 1,205 | 24,5 | 27,95 | 0,337 | 1,430 | 43,4 | 53,11 | 0,759 |
| 1,210 | 25,0 | 28,58 | 0,346 | 1,435 | 43,8 | 53,59 | 0,769 |
| 1,215 | 25,5 | 29,21 | 0,355 | 1,440 | 44,1 | 54,07 | 0,779 |
| 1,220 | 26,0 | 29,84 | 0,364 | 1,445 | 44,4 | 54,55 | 0,789 |
| 1,225 | 26,4 | 30,48 | 0,373 | 1,450 | 44,8 | 55,03 | 0,798 |
| 1,230 | 26,9 | 31,11 | 0,382 | 1,455 | 45,1 | 55,50 | 0,808 |
| 1,235 | 27,4 | 31,70 | 0,391 | 1,460 | 45,4 | 55,97 | 0,817 |
| 1,240 | 27,9 | 32,28 | 0,400 | 1,465 | 45,8 | 56,43 | 0,827 |
| 1,245 | 28,4 | 32,86 | 0,409 | 1,470 | 46,1 | 56,90 | 0,837 |
| 1,250 | 28,8 | 33,43 | 0,418 | 1,475 | 46,4 | 57,37 | 0,846 |
| 1,255 | 29,3 | 34,00 | 0,426 | 1,480 | 46,8 | 57,83 | 0,856 |
| 1,260 | 29,7 | 34,57 | 0,435 | 1,485 | 47,1 | 58,28 | 0,865 |
| 1,265 | 30,2 | 35,14 | 0,444 | 1,490 | 47,4 | 58,74 | 0,876 |
| 1,270 | 30,6 | 35,71 | 0,454 | 1,495 | 47,8 | 59,22 | 0,885 |
| 1,275 | 31,1 | 36,29 | 0,462 | 1,500 | 48,1 | 59,70 | 0,896 |
| 1,280 | 31,5 | 36,87 | 0,472 | 1,505 | 48,4 | 60,18 | 0,906 |
| 1,285 | 32,0 | 37,45 | 0,481 | 1,510 | 48,7 | 60,65 | 0,916 |
| 1,290 | 32,4 | 38,03 | 0,490 | 1,515 | 49,0 | 61,12 | 0,926 |
| 1,295 | 32,8 | 38,61 | 0,500 | 1,520 | 49,4 | 61,59 | 0,936 |
| 1,300 | 33,3 | 39,19 | 0,510 | 1,525 | 49,7 | 62,06 | 0,946 |
| 1,305 | 33,7 | 39,77 | 0,519 | 1,530 | 50,0 | 62,53 | 0,957 |
| 1,310 | 34,2 | 40,35 | 0,529 | 1,535 | 50,3 | 63,00 | 0,967 |
| 1,315 | 34,6 | 40,93 | 0,538 | 1,540 | 50,6 | 63,43 | 0,977 |
| 1,320 | 35,0 | 41,50 | 0,548 | 1,545 | 50,9 | 63,85 | 0,987 |
| 1,325 | 35,4 | 42,08 | 0,557 | 1,550 | 51,2 | 64,26 | 0,996 |
| 1,330 | 35,8 | 42,66 | 0,567 | 1,555 | 51,5 | 64,67 | 1,006 |
| 1,335 | 36,2 | 43,20 | 0,577 | 1,560 | 51,8 | 65,08 | 1,015 |
| 1,340 | 36,6 | 43,74 | 0,586 | 1,565 | 52,1 | 65,49 | 1,025 |
| 1,345 | 37,0 | 44,28 | 0,596 | 1,570 | 52,4 | 65,90 | 1,035 |
| 1,350 | 37,4 | 44,82 | 0,605 | 1,575 | 52,7 | 66,30 | 1,044 |

| Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ | Spez. Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum) | Grad Beaumé | Gewichtsprozent $H_2SO_4$ | 1 Liter enthält kg $H_2SO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,580 | 53,0 | 66,71 | 1,054 | 1,775 | 63,0 | 83,90 | 1,489 |
| 1,585 | 53,3 | 67,13 | 1,064 | 1,780 | 63,2 | 84,50 | 1,504 |
| 1,590 | 53,6 | 67,59 | 1,075 | 1,785 | 63,5 | 85,10 | 1,519 |
| 1,595 | 53,9 | 68,05 | 1,085 | 1,790 | 63,7 | 85,70 | 1,534 |
| 1,600 | 54,1 | 68,51 | 1,096 | 1,795 | 64,0 | 86,30 | 1,549 |
| 1,605 | 54,4 | 68,97 | 1,107 | 1,800 | 64,2 | 86,90 | 1,564 |
| 1,610 | 54,7 | 69,43 | 1,118 | 1,805 | 64,4 | 87,60 | 1,581 |
| 1,615 | 55,0 | 69,89 | 1,128 | 1,810 | 64,6 | 88,30 | 1,598 |
| 1,620 | 55,2 | 70,32 | 1,139 | 1,815 | 64,8 | 89,05 | 1,621 |
| 1,625 | 55,5 | 70,74 | 1,150 | 1,820 | 65,0 | 90,05 | 1,639 |
| 1,630 | 55,8 | 71,16 | 1,160 | 1,821 | — | 90,20 | 1,643 |
| 1,635 | 56,0 | 71,57 | 1,170 | 1,822 | 65,1 | 90,40 | 1,647 |
| 1,640 | 56,3 | 71,99 | 1,181 | 1,823 | — | 90,60 | 1,651 |
| 1,645 | 56,6 | 72,40 | 1,192 | 1,824 | 65,2 | 90,80 | 1,656 |
| 1,650 | 56,9 | 72,82 | 1,202 | 1,825 | — | 91,00 | 1,661 |
| 1,655 | 57,1 | 73,23 | 1,212 | 1,826 | 65,3 | 91,25 | 1,666 |
| 1,660 | 57,4 | 73,64 | 1,222 | 1,827 | — | 91,50 | 1,671 |
| 1,665 | 57,7 | 74,07 | 1,233 | 1,828 | 65,4 | 91,70 | 1,676 |
| 1,670 | 57,9 | 74,51 | 1,244 | 1,829 | — | 91,90 | 1,681 |
| 1,675 | 58,2 | 74,97 | 1,256 | 1,830 | — | 92,10 | 1,685 |
| 1,680 | 58,4 | 75,42 | 1,267 | 1,831 | 65,5 | 92,30 | 1,690 |
| 1,685 | 58,7 | 75,86 | 1,278 | 1,832 | — | 92,52 | 1,695 |
| 1,690 | 58,9 | 76,30 | 1,289 | 1,833 | 65,6 | 92,75 | 1,700 |
| 1,695 | 59,2 | 76,73 | 1,301 | 1,834 | — | 93,05 | 1,706 |
| 1,700 | 59,5 | 77,17 | 1,312 | 1,835 | 65,7 | 93,43 | 1,713 |
| 1,705 | 59,7 | 77,60 | 1,323 | 1,836 | — | 93,80 | 1,722 |
| 1,710 | 60,0 | 78,04 | 1,334 | 1,837 | — | 94,20 | 1,730 |
| 1,715 | 60,2 | 78,48 | 1,346 | 1,838 | 65,8 | 94,60 | 1,739 |
| 1,720 | 60,4 | 78,92 | 1,357 | 1,839 | — | 95,00 | 1,748 |
| 1,725 | 60,6 | 79,36 | 1,369 | 1,840 | 65,9 | 95,60 | 1,759 |
| 1,730 | 60,9 | 79,80 | 1,381 | 1,8405 | — | 95,95 | 1,765 |
| 1,735 | 61,1 | 80,24 | 1,392 | 1,8410 | — | 97,00 | 1,786 |
| 1,740 | 61,4 | 80,68 | 1,404 | 1,8415 | — | 97,70 | 1,799 |
| 1,745 | 61,6 | 81,12 | 1,416 | 1,8410 | — | 98,20 | 1,808 |
| 1,750 | 61,8 | 81,56 | 1,427 | 1,8405 | — | 98,70 | 1,816 |
| 1,755 | 62,1 | 82,00 | 1,439 | 1,8400 | — | 99,20 | 1.825 |
| 1,760 | 62,3 | 82,44 | 1,451 | 1,8395 | — | 99,45 | 1,830 |
| 1,765 | 62,5 | 82,88 | 1,463 | 1,8390 | — | 99,70 | 1,834 |
| 1,770 | 62,8 | 83,32 | 1,475 | 1,8385 | — | 99,95 | 1,838 |

Buchdruckerei des Waisenhauses in Halle a. S.

